

»Hydrierung von Bortrichlorid mit molekularem
Wasserstoff in Gegenwart von Aminen als
Hilfsbasen«

VON DER FAKULTÄT FÜR CHEMIE UND PHYSIK
DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT BERGAKADEMIE FREIBERG
GENEHMIGTE

Dissertation

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

VORGELEGT VON: Dipl.-Chem. René Schellenberg,
geb. am 20.04.1981 in 04552 Borna

GUTACHTER: Prof. Dr. rer. nat. Florian Mertens, Freiberg
Prof. Dr. rer. nat. habil. Gotthard Seifert, Dresden

TAG DER VERLEIHUNG: 5.5.2011

Die vorliegende Arbeit wurde in dem Zeitraum von Januar 2007 bis Januar 2011 am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Bergakademie Freiberg unter der Leitung von Professor Florian Mertens angefertigt.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne die Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwertigen Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Diese Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Freiberg, den 12.12.2010

Danksagung

Das Anfertigen der Dissertation wäre sicherlich so nicht möglich gewesen, ohne die vielfältigen Unterstützungen im inner- und außerwissenschaftlichen Bereich. An dieser Stelle möchte ich all denen ein herzliches Dankeschön sagen, die ihren Teil zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Als erstes möchte ich Professor F. Mertens für die Bereitstellung des interessanten und anspruchsvollen Themas, für die vielen Diskussionsabende und für sein Interesse an einer Weiterführung der Forschung auf diesem Gebiet danken.

Ich danke Professor K. Bohmhammel für die nützlichen Hinweise und Gespräche in Bezug auf die durchgeführten thermodynamischen Betrachtungen und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre im Büro.

Besonders großer Dank gilt Dr. Seidel für seine stete Hilfsbereitschaft bei allen Fragestellungen, die während der Arbeit an den Gaussian- und C80-Rechnern auftraten.

Dank geht auch an die NMR-Gruppe für das gute Arbeitsklima und insbesondere an Frau Dr. Brendler für ihre nützlichen Tipps rund ums Messen.

Ich danke auch Christian Reller und Thomas Pilz, welche mich im Rahmen ihrer Studien- bzw. Diplomarbeiten unterstützt haben.

Last but not least bedanke ich mich für die hervorragende Unterstützung bei allen anderen Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie, meinen Freunden, sowie meinen Eltern.

1 Einleitung und Problemstellung

Die Nutzung von Wasserstoff als Energieträger hat in den vergangenen Jahren stark an Bedeutung gewonnen. Insbesondere die Forschungen zu dessen Verwendung in Brennstoffzellen oder Verbrennungsmotoren lieferten viel versprechende Ergebnisse. Allerdings sind für den großtechnischen Einsatz von Wasserstoff noch einige Schwierigkeiten zu überwinden. Eine dieser Schwierigkeiten stellt die Lagerung größerer Mengen Wasserstoff über einen längeren Zeitraum in Kombination mit einer schnellen und regelbaren Verfügbarkeit dar. Für die Speicherung als Gas sind hohe Drücke notwendig und die Masse der Druckflaschenwandung senkt die Effizienz hinsichtlich der freisetzbaren Energiemenge pro Masseneinheit Gas und Flasche erheblich. Speichert man Wasserstoff in verflüssigter Form, treten noch größere Nachteile auf. Es muss nicht nur erheblicher Energieaufwand zur Verflüssigung des Wasserstoffs betrieben werden ($Sdp. = -253\text{ °C}$), sondern es ist auch ein entsprechend wärmeisolierender Tank zum Aufrechterhalten der niedrigen Temperatur vonnöten. In Kombination mit den benötigten Vorrichtungen zur geregelten Wasserstoffentnahme, die gleichsam wärmeisolierend sein müssen, werden hier äußerst hohe technische Ansprüche gestellt.

Im Gegensatz zu den oben genannten Möglichkeiten, bietet direkt aus chemischen Verbindungen freigesetzter Wasserstoff eine interessante Alternative. Neben einigen anderen Substanzklassen, die hierfür infrage kämen, haben sich insbesondere die BNH-Verbindungen hervorgetan. BNH-Verbindungen sind Verbindungen, die im wesentlichen aus Bor, Stickstoff und Wasserstoff aufgebaut sind. Aufgrund der Elektro-

negativitätsunterschiede besitzt der am Stickstoff befindliche Wasserstoff protischen und der am Bor befindliche Wasserstoff hydridischen Charakter. Eine Wasserstoffbildung nach



ist somit besonders leicht möglich und tritt in der Regel schon beim Erhitzen auf. Die einfachste BNH-Verbindung ist das Borazan, BH_3NH_3 , bei dem die Wasserstofffreisetzung schon unterhalb von 100 °C einsetzt.

In der Vergangenheit wurde die Wasserstoffabgabe an Borazan und an verwandten Molekülen vielfältig untersucht [1],[2],[3],[4]. Die Zersetzung wurde in verschiedenen Lösungsmitteln und Reaktionsmedien (u. a. auch mesoporöse Feststoffe [5] und ionische Flüssigkeiten [6]) durchgeführt; es wurden Nachforschungen hinsichtlich einer katalytischen Wasserstofffreisetzung bei Raumtemperatur [7],[8] unternommen und auch Zersetzungsmechanismen wurden theoretisch [9],[10],[11] und experimentell untersucht und diskutiert.

Je nach Reaktionsführung entstehen bei der Zersetzung neben Wasserstoff polymere Rückstände vom Typ $(\text{BH}_x\text{NH}_x)_y$ ($x \approx 0,4-2$), aber auch zyklische Verbindungen wie Borazine oder zyklische Aminoborane in unterschiedlichen Anteilen. Die Wasserstoffabgabe läuft in der Regel nicht vollständig ab. Selbst beim Erhitzen auf über 1000 °C befinden sich noch ca. 1,5–2,5 % H_2 (entspricht etwa $[\text{BNH}_{0,5}]_x$) im entstehenden Bornitrid [12].

Für eine praktische Anwendung dieser Art der Wasserstoffspeicherung ist die Wiederbeladbarkeit der Reaktionsprodukte mit Wasserstoff und damit die Überführung zurück zu Borazan ein wichtiger Aspekt. Problematisch ist dabei insbesondere die Hydrierung am Bor, welche mit einem hohen Aufwand verbunden ist.

Gegenwärtig werden verschiedene Wege untersucht, aus den Zersetzungsrückständen wieder Borazan zu generieren [13],[14]. Die Grundlage dieser Dissertation ist die Variante nach [15], die in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt ist. Dabei erfolgt

1 Einleitung und Problemstellung

zuerst ein Aufschluss der wasserstoffarmen Rückstände mit Supersäuren vom Typ HAlX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) unter der Bildung von BX_3 . Dieses wird im nächsten Schritt hydriert (roter Kasten) wobei der dabei entstehende Halogenwasserstoff HX wieder für den Aufschluß zur Verfügung steht.

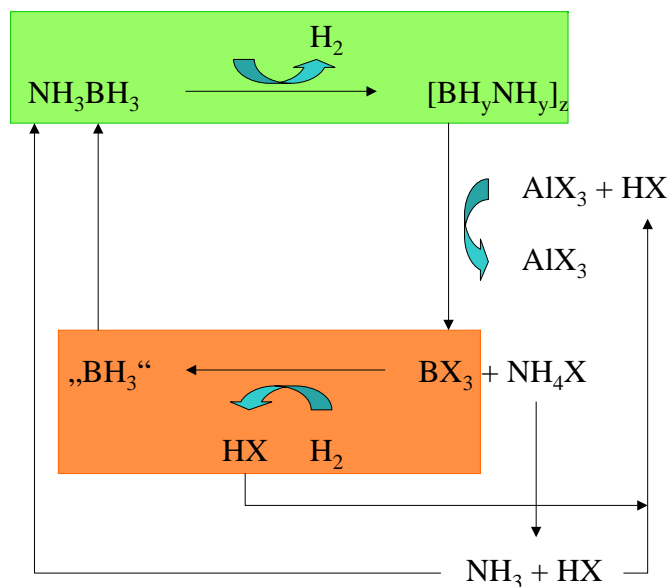
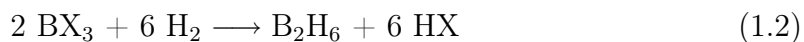


Abbildung 1.1: Recyclingzyklus nach [15]. Grün: Wasserstoffabgabe (zur Nutzung), Rot: „Wiederbeladung“

Um BX_3 zu hydrieren gibt es mehrere Varianten. Eine Möglichkeit ist die Direkthydrierung mit Wasserstoff nach:



Diese Variante wurde 1965 bereits genutzt, ist allerdings aufgrund der ungünstigen freien Standardreaktionsenthalpie von $\Delta_{\text{R}}G^\circ = +148 \text{ kJ/mol}$ bei 298 K mit einem sehr hohem Aufwand verbunden (siehe Abschnitt 2.3).¹ Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Methode ist die Hydrierung unter Verwendung von Lewis-Basen (L), welche die thermodynamische Situation aufgrund der Bildung von stabilen HX -Addukten verbessern würde [15]:

¹Ermittelt aus Werten der NIST JANAF Tables.



Insbesondere Amine, welche je nach Typ unterschiedlich starke B-N Addukte bzw. Ammoniumsalze bilden, kommen dafür infrage. Deren Verwendung hätte einen weiteren positiven Effekt zur Folge, weil als Produkt ein stabiles BH_3 -Addukt entstehen würde, welches großtechnisch einfacher handhabbar wäre, als das gasförmige, an der Luft selbstentzündliche Diboran. Es begünstigt auch die Möglichkeit, die Hydrierung in Lösung mit anderen Hydrierungsreagenzien, wie z. B. Silanen, durchzuführen:



Im jeweils letzten Schritt lässt sich das Amin in einer Verdrängungsreaktion durch NH_3 ersetzen [16],[17], um die Rückführung zu Borazan zu vervollständigen.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde das Reaktionssystem Amin / BX_3 ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) / Hydriddonor und sein Verhalten hinsichtlich einer Hydrierung des Borhalogenids untersucht. Dazu wurden die Addukte verschiedener Amine und Borverbindungen synthetisiert, charakterisiert und ihr Verhalten als reiner Stoff, in verschiedenen Lösungsmitteln und bei thermischer Belastung ermittelt. Es wurden Hydrierungsexperimente unternommen, wobei Triethylsilan und Wasserstoff als Hydriddonoren zum Einsatz kamen. Der Einfluss verschiedener Hydrierkatalysatoren auf die Reaktion wurde untersucht. Unterstützt wurden die experimentellen Arbeiten durch quantenchemische Berechnungen mit dem Programm Gaussian 03 [18]. Trends in den Adduktstabilitäten auf Grundlage von Bindungsdissoziationsenergien wurden ermittelt und neben IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen Reaktionsenthalpien und freie Reaktionsenthalpien der Hydrierung mit Wasserstoff bzw. Triethylsilan in Abhängigkeit des verwendeten Amins, Borhalogenids bzw. Hydriddonors berechnet. Mögliche Übergangszustände wurden untersucht und ihre Aktivierungsenergien bestimmt.

2 Stand der Wissenschaft

2.1 Allgemeines

Die Hydrierung der Borverbindungen nach dem Aufschluss lässt sich prinzipiell mit verschiedenen Metallhydriden, wie LiAlH_4 , NaH , Et_3SiH und Bu_3SnH durchführen [19],[20],[21]. Die Verwendung von Metallhydriden besitzt aber den Nachteil, dass diese ihrerseits mit Verfahren, die zwar großtechnisch ausgereift, aber nichtsdestotrotz energetisch aufwendig synthetisiert werden müssen. Im Regelfall wird dazu Wasserstoff bei hohen Temperaturen mit Alkalimetallen (Li, Na) oder Erdalkalimetallen (Mg) umgesetzt und mit dem entstehenden Alkalimetallhydrid als Ausgangsstoff die eigentliche Synthese durchgeführt. Bedenkt man dazu den energetischen Aufwand bei der Herstellung der Alkali- und Erdalkalimetalle, stellt sich die Frage, ob sich die Hydrierung von BX_3 nicht direkt mit H_2 durchführen lässt. Dadurch würden die „vorgelagerten“ Hydridsynthesen entfallen und eine Verwendung von Alkali-/Erdalkalimetallen wäre ebenfalls nicht mehr erforderlich.

Eine Direktreaktion nach Gleichung 1.2 wurde insbesondere für das System $\text{X} = \text{Cl}$ in der Vergangenheit untersucht. Wie in der Einleitung erwähnt, ist diese Reaktion thermodynamisch sehr stark gehindert. Die Hauptursache dabei ist die heterolytische Wasserstoffspaltung, welche die Existenz von protischem Wasserstoff (an HCl) und hydridischem Wasserstoff (am B_2H_6) nebeneinander zur Folge hat. Somit ist vielmehr die Rückreaktion thermodynamisch stark begünstigt.

Dennoch wurde um 1965 in einer Testanlage mittels Direkthydrierung Diboran produziert, indem man die obigen Edukte in Gegenwart von Silbernetzen als Katalysator auf 750 °C erhitzte und die entstehenden geringen Mengen an BHCl_2 zusammen mit BCl_3 und HCl in einem angeschlossenen Rohrreaktor auf -196 °C fraktioniert auskondensierte [22]. Bei anschließendem Erwärmen auf -78 °C setzte eine Disproportionierung des BHCl_2 zu BCl_3 und B_2H_6 ein, wobei BCl_3 wieder dem Ausgangsgemisch zugeführt werden konnte.

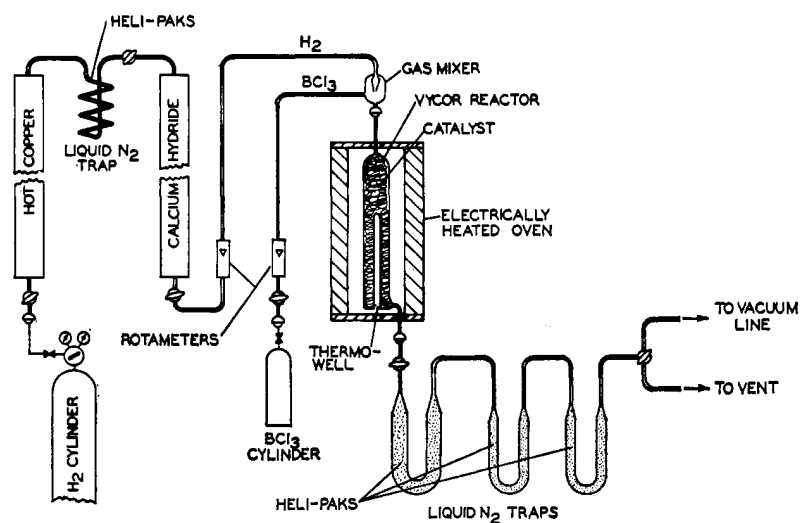


Abbildung 2.1: Testapparatur zur Diboranherstellung nach [22]. Nicht mit dargestellt ist die Kolonne, in der die Tieftemperaturdestillation des Produktgemisches durchgeführt wird.

Aufgrund des hohen Aufwandes dieser Synthese wurde schon damals nach Alternativen gesucht, um die Reaktion ökonomischer zu gestalten. Bereits 1961 erschien ein Patent, in dem erstmals vorgeschlagen wurde, die Reaktion in Gegenwart eines Amins (Trimethylamin) durchzuführen [23]. Dadurch würde zum einen der Chlorwasserstoff abgefangen werden und zum anderen entsteht als Produkt ein Trimethylamin-Boran-Addukt, welches sich großtechnisch besser handhaben lässt als Diboran. Die Reaktion wurde bei einer Temperatur von 200 °C und einem Wasserstoffdruck von 2000 bar durchgeführt und es wurde Trimethylamin-Boran in einer Ausbeute von 25 % erhalten. Auch wenn auf diesem Wege die Reaktionsbedingungen

2 Stand der Wissenschaft

etwas verbessert wurden, ist der Anteil an Nebenprodukten noch sehr hoch und es stellt sich die Frage, ob sich die Reaktionsbedingungen weiter abmildern lassen und ob dadurch der Anteil an Nebenprodukten verringert werden kann. Neben der Wahl der allgemeinen Reaktionsbedingungen (im wesentlichen Temperatur, Wasserstoffpartialdruck, Lösungsmittel) besteht die Möglichkeit zur Variation des Halogenids und der verwendeten Lewis-Base.

Die Wahl des Borhalogenids beeinflusst die Reaktion aufgrund der unterschiedlichen Abgangsgruppenqualität des Halogenidions. Von Chlorid zu Iodid sollte die B-X Bindungsstärke gemäß dem HSAB-Prinzip abnehmen und die Abgangsqualität verbessert werden. Als Lewis-Base erscheinen Amine und Phosphine möglich. Zu Phosphinen wurden im Rahmen dieser Arbeit keine Untersuchungen durchgeführt. Der Fokus lag stattdessen auf verschiedenen Aminen und ihrem Einfluss auf die Hydrierung in Abhängigkeit ihrer Basenstärke und sterischen Eigenschaften. Die untersuchten Amine sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

Amine mit sp^2 hybridisiertem Stickstoff <ul style="list-style-type: none">- Pyridin- 2,6-Ditertbutylpyridin- Pyrazin- Phenazin	Monoalkyldiarylamine <ul style="list-style-type: none">- N-Methyldiphenylamin- N-Ethyldiphenylamin- N-Ethylbis(p-Tolyl)amin
Dialkylarylamine <ul style="list-style-type: none">- N,N-Dimethylanilin- N,N-Diethylanilin- N-Methyl-N-benzylanilin- 2,6-Diisopropyl-N,N-dimethylanilin- N,N-Diethyl-4-toluidin- N,N-Diethyl-4-bromanilin- N,N,2,4,6-Pentamethylanilin- N,N-Dimethyl-α-naphthylamin	Triarylamine <ul style="list-style-type: none">- Triphenylamin- Tri(p-Tolyl)amin
	Trialkylamine <ul style="list-style-type: none">- Triethylamin- Diisopropyl-N-Ethylamin- 1,1,2,2,6-Pentamethylpiperidin- DABCO

Abbildung 2.2: Übersicht der Amine, welche in dieser Arbeit verwendet wurden.

2.2 Die Amin-Boran-Addukte

Die Fähigkeit von Lewis-Basen mit Bortrihalogeniden Addukte zu bilden, ist schon seit Anfang des vergangenen Jahrhunderts bekannt. Entsprechend waren bereits verschiedene BX_3 -Amin-Addukte ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Gegenstand zahlreicher Forschungsaktivitäten. Diese reichen von der Beschreibung allgemeinen Eigenschaften [24],[25],[26] über spektroskopische Interpretationen [27],[28] und Kristallstrukturanalysen [29],[30] bis hin zu Halogen-Halogen bzw. Halogen-Amin-Austauschreaktionen [31],[32],[33] und Untersuchungen zur Lewisacidität bzw. Basizität [34],[35],[36]. Studien zum thermischen [37],[38],[39] und katalytischen Zersetzungsverhalten [40] sind ebenfalls verfügbar.

So umfangreich die Untersuchungen an den Addukten der Bortrihalogenide auch sind, die meisten von ihnen beschränken sich nur auf die stabilsten Addukttypen, welche sich mit Trialkylaminen oder Pyridinderivaten bilden. Die weniger stabilen Addukte der Arylamine wurden bis auf einige Ausnahmen nur in situ spektroskopisch untersucht [41],[42] und einige Angaben zu ihren Eigenschaften dürfen als zweifelhaft angesehen werden [43].

Ähnlich verhält es sich mit den teilhydrierten Borhalogeniden BHX_2 und BH_2X . Von Triethylamin wurden diese Addukte für $\text{X} = \text{Cl}$ isoliert und untersucht [44],[45], während sich zu den entsprechenden Arylamin-Addukten wiederum nur wenige Informationen finden lassen. Berichtet wurde die Aktivierung von BH_3 -Addukten zur Hydroborierung mit Halogenen, in welchen die Bildung teilhalogenierter Spezies in situ postuliert wird [46],[47].

Von den BH_3 -Addukten gibt es viele Studien über ihre Reduktions- [48],[49],[50] und Hydroborierungseigenschaften [51],[52],[53],[54]. In [55] wurde Diethylanilin-Boran zudem erfolgreich als Alkenyltransferkatalysator eingesetzt.

Je nach Hydridgehalt weisen die Addukte unterschiedliche Reaktivitäten und Reaktionsmöglichkeiten auf. Da im Idealfall alle Borspezies nacheinander bei der Hydrie-

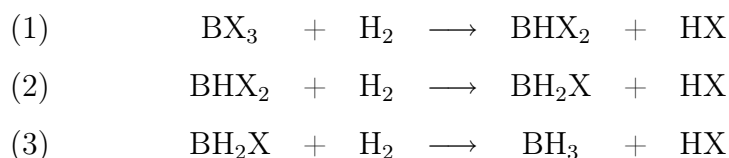
rung gebildet werden, werden hohe Anforderungen an die zu verwendenden Komponenten und Reaktionsbedingungen gestellt, um unerwünschte Nebenreaktionen zu unterdrücken. Weil unkomplexierte Borane wesentlich reaktiver sind als die komplexierten, besitzt die Basenstärke des verwendetenamins ebenfalls einen großen Einfluss auf Art und Ausmaß der Nebenreaktionen.

Für die Wahl des Lösungsmittels bzw. der Amine erscheinen aus diesem Grund einige funktionelle Gruppen problematisch und wurden daher vermieden. Bei Doppelbindungen oder zu protischen Wasserstoffen besteht die Gefahr der Reaktion mit den sich bildenden BH-Spezies. Ether- und Estergruppen werden von Borhalogeniden (besonders BBr_3 und BI_3) angegriffen [56]. BCl_3 spaltet cyclische Ether wie THF oder Dioxan. Ferner tritt bei Temperaturen oberhalb von $200\text{ }^\circ\text{C}$ in Gegenwart von BH-Spezies Hydroborierung an Einfachbindungen bzw. Dehydroborylierung an Aromaten auf. Viele dieser Nebenreaktionen erscheinen umgebar, wenn die Hydrierung möglichst schnell und bei möglichst milden Reaktionsbedingungen erfolgt. Deswegen wurden alle Hydrierungsansätze unterhalb von $100\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt und die Eignung verschiedener Hydrierkatalysatoren getestet.

2.3 Hydrierung mit Wasserstoff

2.3.1 Allgemeine Konzepte

Wie bereits erwähnt, ist die älteste Variante die direkte Hydrierung. Sie läuft sowohl in Gegenwart von Basen als auch in deren Abwesenheit prinzipiell in drei Schritten ab:



Aufgrund der ungünstigen thermodynamischen Situation findet bereits der erste Reaktionsschritt thermisch induziert nur oberhalb von 750 °C und nur in geringem Ausmaß statt [57], was den hohen Aufwand der Diboransynthese in Abbildung 2.1 erfordert. In der jüngeren Vergangenheit wurden die dazugehörigen Reaktionsmechanismen aufgeklärt [58],[59] und entdeckt, dass die Reaktion auch mittels CO₂-Laser induziert werden kann [60].

Eine andere Variante, mit Wasserstoff Hydroborane zu synthetisieren, ist die Hydrierung in Gegenwart von dispergierten Metallen, wie Aluminium oder Magnesium, wobei die Metalle direkt an der Reaktion teilnehmen und oxidiert werden. In [61] wurde auf diesem Weg Borsäureethylester mit Aluminium und Triethylamin zu Et₃NBH₃ umgesetzt. Auch Borhalogenide lassen sich auf diese Art hydrieren. Nachteilig ist dabei aber die Bildung von Metallsalzen, deren Reduktion zum Metall bei der Regeneration einen hohen energetischen Aufwand erfordert.

2006 wurde mit Hilfe des Konzeptes der „frustrated Lewis-Pairs“ erfolgreich Wasserstoff bei milden Bedingungen (25–150 °C, 1–50 bar H₂-Druck) heterolytisch gespalten und damit verschiedene organische Moleküle hydriert [62],[63],[64],[65]. Das Konzept beinhaltet ein starkes Lewispaar auf der Basis von B(C₆F₅)₃ und einem Amin oder Phosphin, welches aufgrund seiner sterisch anspruchsvollen Substituenten keine B-N bzw. B-P Bindungen aufbauen kann und stattdessen Wasserstoff zwischen beiden koordiniert und damit aktiviert [66]. Nachteilig erwiesen sich dabei aber Nebenreaktionen mit B(C₆F₅)₃, welches durch seine hohe Acidität in der Lage ist, selbst bei Raumtemperatur aus den Ethyl- oder Isopropylgruppen der verwendeten Amine sofort Wasserstoff unter der Bildung von Iminen abzuspalten [67],[68].

2.3.2 Katalytische Hydrierung

Aufgrund der hohen Reaktivität der Halogenborane besteht die Gefahr des Auftretens unerwünschter Nebenreaktionen. Zur Vermeidung dieser wäre eine möglichst schnelle Hydrierung günstig, um die Halogenborane in die wesentlich stabileren

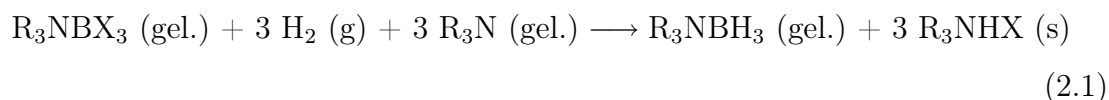
BH₃-Addukte zu überführen ehe sie Nebenreaktionen eingehen können. Ein geeigneter Katalysator erscheint daher als hilfreich. Als Hydrierkatalysatoren werden meist Metalle der 8. Nebengruppe als Metall oder als Komplex eingesetzt. Besonders an den Komplexen wurde in der jüngeren Vergangenheit stark geforscht, da hier die Möglichkeit besteht, durch geeignete Modifizierung der Liganden (meist Phosphine oder COD¹) die Katalysatorwirkung zu optimieren [69],[70],[71],[72].

Über Katalysatoren für eine Hydrierung an Borverbindungen sind, mit Ausnahme des Ag-Festbettkatalysators aus Abbildung 2.1, nur wenige Studien in der Literatur verfügbar. Im Sinne der Borazanregenerierung wurde 2006 das Hydridtransferverhalten von Rhodiumkomplexen mit mehrzähligen Phosphinliganden auf Triethylbor untersucht und dabei eine Optimierung des „bite angles“ angestrebt [73].

Bei einigen Katalysatoren besteht die Gefahr der unerwünschten Nebenreaktionen. Neben den Liganden, welche an Reaktionen teilnehmen könnten, kann auch der Katalysator selbst unerwünschte Reaktionen katalysieren. So ist z.B. vom Wilkinson-Katalysator bekannt, dass er neben der erwähnten Fähigkeit Halogene von Aromaten abzuspalten, bei 150 °C auch bei nahezu inerten Verbindungen wie Alkane Wasserstoffwanderungen und -absaltungen hervorruft [74]. Bei N-Alkylborazanen bewirken Wilkinson- und verwandte Katalysatoren H₂-Abspaltung unter der Bildung von Ringen [75],[76].

2.3.3 Thermodynamische und kinetische Betrachtungen der Hydrierung in Gegenwart von Aminen als Hilfsbasen

Die Hydrierung kann mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden:



¹COD: 1,5-Cyclooctadien

Diese Reaktion erscheint realisierbar, wenn es gelingt, das entstehende HX-Addukt aus dem Gleichgewicht zu entfernen. Dies soll vorzugsweise durch Ausfällung des Salzes aus dem flüssigen Reaktionsmedium geschehen.

Bei detaillierter Betrachtung besteht Reaktion 2.1 aus drei aufeinanderfolgenden Hydrierungsschritten, bei denen jeweils ein Mol Wasserstoff bzw. Amin umgesetzt werden und sich nacheinander die Addukte R_3NBHX_2 , R_3NBH_2X und R_3NBH_3 bilden. Jeder der drei Hydrierungsschritte lässt sich wiederum in zwei Teilreaktionen zerlegen.



Da die HX-Bindungsreaktion (Gleichung 2.3) eine Neutralisation darstellt, die wesentlich schneller ablaufen sollte als die Hydrodehalogenierung (2.2), ist der erste Schritt der geschwindigkeitsbestimmende und legt deswegen die Kinetik der Gesamtreaktion fest. Außerdem ist die freie Reaktionsenthalpie aufgrund der heterolytischen Wasserstoffspaltung stark positiv. Der zweite Schritt liefert durch die Salzbildung die thermodynamische Triebkraft. Diese wird im wesentlichen durch die Basenstärke desamins (Stärke der N-H Bindung) und der Kristallisationsenthalpie des entstehenden Salzes bestimmt.

Bei tertiären Aminen ($R = \text{Alkyl}$, $Ar = \text{Aryl}$) nehmen die Basenstärken prinzipiell in der Reihe



zu. Modifikationen in der Basenstärke lassen sich durch geeignete Substitutionen erreichen. So erhöhen allgemein Methylgruppen am Aromaten in para-Stellung die Basizität, während Halogene sie absenken. Da im Reaktionssystem neben den Proto-

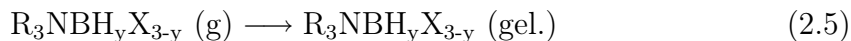
nen auch verschiedene Borspezies als Basenakzeptor fungieren, lässt sich durch Veränderung der sterischen Gegebenheiten am Stickstoff die Basenstärke (oder besser Affinität) gegenüber Protonen oder den Borspezies verändern. So bewirkt z. B. eine Methylsubstitution in ortho-Stellung eine Erhöhung der Protonenaffinität, aber eine Absenkung der Affinität gegenüber sterisch anspruchsvolleren Lewissäuren. Auch das Ersetzen von Chlorid durch Bromid bzw. Iodid könnte einen solchen Effekt zur Folge haben. Prinzipiell sollte die Säurestärke des Borans von Chlorid zu Iodid zunehmen aber aufgrund der sterischen Ansprüche der größeren Halogenidionen sollte gerade bei sterisch gehinderten Aminen die B-N Bindung geschwächt werden.

Aus diesem Grund ist eine Untersuchung der thermodynamischen Reaktionsgrößen beider Teilreaktionen in Abhängigkeit des verwendetenamins und Halogenids sinnvoll. Die Hydrodehalogenierung sollte sich energetisch mit Gaussian 03 gut berechnen lassen, während die Berechnung der HX-Bindungsreaktion aufgrund der Entstehung eines Salzes (Ionengitter) mit der notwendigen Genauigkeit nicht möglich ist. Deswegen wurde für diese Teilreaktion auf Literaturdaten zurückgegriffen.

Zu den meisten Aminen, die in dieser Arbeit zum Einsatz kamen, ließen sich keine entsprechenden Literaturdaten finden. Es wurden daher zum Teil die Reaktionsgrößen ähnlicher Amine bestimmt. Außerdem musste aufgrund fehlender Literaturdaten auf eine detaillierte Behandlung des Lösungsmiteleinflusses auf die Reaktion verzichtet werden. Bei der Vernachlässigung geht Reaktion 2.3 in 2.4 über.



Die Lösungsmiteffekte müssen auch bei der Hydrodehalogenierung vernachlässigt werden ($g \approx \text{gel.}$). Für die Boranaddukte ist dieses Vorgehen unproblematisch. Aufgrund der bestehenden chemischen Ähnlichkeit zwischen den Addukten der Edukt- und Produktseite sollten die energetischen Größen für die Überführung von der Gas in die Flüssigphase nach



vergleichbar sein. Beim Berechnen der Reaktionsgrößen würden sich somit beide Werte aufheben. Schwieriger wird es bei der Betrachtung der Amine. Bei Vernachlässigung der Verdünnungseffekte im flüssigen Zustand (etwa 1–3 kJ/mol) entspricht der energetische Unterschied zwischen Amin (g) und Amin (gel.) der Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{vap}}H^0$. In der Literatur wurden bei 298 K Werte für Triethylamin (34,96 kJ/mol [77]), N,N-Diethylanilin (60,3 kJ/mol [78]) und Triphenylamin (67 kJ/mol)² gefunden. Der Unterschied beträgt zwischen Triethylamin und Triphenylamin etwa 30 kJ/mol und muss beim Vergleich der Reaktionsgrößen die mit verschiedenen Aminen bestimmt wurden berücksichtigt werden. Bei Vergleichen von Reaktionen mit dem selben Amin sollte dieser Fehler aufgrund der Gleichartigkeit der untersuchten Reaktionen annähernd konstant bleiben und die berechneten Trends in Abhängigkeit des Halogenids bzw. des Hydrierungsgrades ihre Gültigkeit behalten.

Für Reaktion 2.4 wurden für R=H bei Normalbedingungen (298 K, 1 bar) die Reaktionsenthalpien für X=Cl ($\Delta_R H^0 = -176,3$ kJ/mol, $\Delta_R G^0 = -91,4$ kJ/mol), für X=Br ($\Delta_R H^0 = -189,2$ kJ/mol, $\Delta_R G^0 = -106,1$ kJ/mol) und für X=I ($\Delta_R H^0 = -182,5$ kJ/mol, $\Delta_R G^0 = -97,1$ kJ/mol) ermittelt.³

Entsprechende Daten zu den Alkyl- und Arylaminen sind die Literaturdaten wesentlich seltener. Besonders Wärmekapazitätsfunktionen, die zum Berechnen der Standardentropien und der freien Reaktionsenthalpien benötigt werden, waren für viele Amine bzw. deren HX-Addukte nicht verfügbar. Deswegen konnten in den meisten Fällen nur Reaktionsenthalpien bestimmt werden. Bei Verwendung von Trimethylamin wurden in [87] für Reaktion 2.4 bei Normalbedingungen Standard-

²Wert wurde abgeschätzt aus der Sublimationsenthalpie $\Delta_{\text{sub}}H^0(298 \text{ K}) = 92$ kJ/mol [79] und der Schmelzenthalpie $\Delta_{\text{F}}H^0(400,2 \text{ K}) = 24,89$ kJ/mol [80].

³Die relevanten Wärmekapazitätsfunktionen für die Berechnung von S^0 und Reaktionsgrößen ($\Delta_B H^0(\text{NH}_3, \text{g}) = -45,9$ kJ/mol, $\Delta_B H^0(\text{HCl}, \text{g}) = -92,31$ kJ/mol, $\Delta_B H^0(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s}) = -314,4$ kJ/mol, $\Delta_B H^0(\text{HBr}, \text{g}) = -36,4$ kJ/mol, $\Delta_B H^0(\text{NH}_4\text{Br}, \text{s}) = -270,8$ kJ/mol, $\Delta_B H^0(\text{HI}, \text{g}) = +26,5$ kJ/mol, $\Delta_B H^0(\text{NH}_4\text{I}, \text{s}) = -201,4$ kJ/mol) wurden übereinstimmend mit verschiedenen Methoden ermittelt und gelten als gesichert [81],[82],[83],[84],[85],[86].

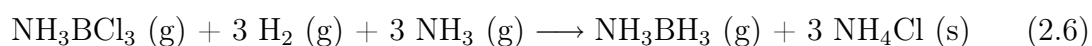
2 Stand der Wissenschaft

reaktionsenthalpien von -167,3 (X=Cl), -193,6 (X=Br) und -205,8 (X=I) kJ/mol ermittelt. Diesen Werten liegt im Vergleich zu dem NH₃ basiertem System eine größere Unsicherheit zugrunde, da für die Reaktionsenthalpien auch ein Wert für X=Br von -208 kJ/mol [88] und für X=I ein niedrigerer Wert von -186 kJ/mol [89] ermittelt wurde. Für Triethylamin wurden ähnliche Werte erhalten. Für das System X=Br wurde eine Standardreaktionsenthalpie von -206 kJ/mol ermittelt [88] und für X=I ein Wert von -219 kJ/mol [89].

Bei den aromatischen Aminen ließen sich nur Daten zu zwei Systemen finden. Für N,N-Dimethylanilin-HCl wurde für diese Reaktion je nach Methode eine Standardreaktionsenthalpie von -153 bzw. -175 kJ/mol ermittelt und zu N-Methyl-N-benzylanilin-HCl wurde ein Wert von -212 kJ/mol [90] bestimmt. Werte zu Aminen mit mehr als einem Arylsubstituenten wurden nicht gefunden.

Alle recherchierten Literaturdaten weisen Standardreaktionsenthalpien für die Bildung des festen Hydrohalogenids von höchstens -150 kJ/mol aus. Meist liegen sie noch niedriger. Überträgt man die Werte aus dem NH₃-System auf die Di- und Trialkylamine, ergibt sich eine freie Standardreaktionsenthalpie von höchstens -90 kJ/mol, welche den positiven $\Delta_R G$ -Wert aus der Hydrodehalogenierung überkompensieren muss, um Freiwilligkeit der Gesamtreaktion zu erzielen.

Für das System X=Cl und R=H wird dieses Ergebnis unter Vernachlässigung des Lösungsmittels erreicht. Es ergibt sich unter Einbezug der Hydrodehalogenierung für die Reaktion



eine Standardreaktionsenthalpie von -364 kJ/mol bzw. eine freie Standardreaktionsenthalpie von -77 kJ/mol bei 298 K.⁴

Inwiefern sich diese Daten auf die übrigen Amine übertragen lassen, lässt sich

⁴Die Bildungsenthalpien bzw. Entropien für NH₃BCl₃ und NH₃BH₃ wurden in [91] mittels hochkorrelierter ab initio Methoden errechnet.

aufgrund der Unsicherheit der Literaturwerte schlecht abschätzen. Angesichts der $pK_a(\text{H}_2\text{O}, 25\text{ °C})$ Werte von Ammoniak (9,2 [92]), N,N-Diethylanilin (6,6 [93]) und Triethylamin (10,7 (0,15 M KCl(aq)) [94]) sollte der $\Delta_R G$ Richtwert von -90 kJ/mol zumindest für diese beiden Amine in guter Näherung gültig sein während für N-Ethyldiphenylamin (0,9 [95]) ein höherer $\Delta_R G$ -Wert für die Bildung des Hydrochlorids angenommen werden muss. Bei Triphenylamin sollte dieser Wert sogar positiv werden, da sich das Addukt bei Raumtemperatur zersetzt (siehe Kapitel 5.2.1).

2.4 Hydrierung mit Hydrosilanen

Verschiedene Hydrosilane werden in den B-N Recyclingschemen häufig als mögliches Hydrierungsreagenz angegeben [19]. Ihrerseits werden die Hydrosilane aus der Umsetzung von Chlorsilanen mit verschiedenen Metallhydriden gewonnen. In der Literatur lassen sich viele Daten und Patente zur erfolgreichen Verwendung von Lithiumhydrid [96], LiAlH_4 [97],[98], $\text{NaH}/\text{NaAlH}_4$ [99], $\text{CaH}_2/(\text{TiH}_2)_n$ [100] und Bu_3SnH [101] als Hydrierungsreagenz finden. In der jüngeren Vergangenheit sind zudem einige Patente für die großtechnische Herstellung von Hydrosilanen mit Wasserstoff erschienen. In [102] werden z. B. Chlorsilane mit Wasserstoff bei 1 bar und 150–300 °C in Salzschmelzen umgesetzt. Zuvor war bekannt, dass die Reaktion mit Wasserstoff auch in Gegenwart von vielen Metallen der 8. Nebengruppe (Ni, Ru, Rh, Pd, Pt) abläuft (300–400 °C, 5–10 bar) [103]. 2008 erschien ein Patent, in dem das Konzept der frustrierten Lewis-Paare für die Hydrierung von Halogensilanen mit Wasserstoff genutzt wird [104].

Es ist bekannt, dass sich Borhalogenide mit Hydrosilanen hydrieren lassen. Dennoch lassen sich nur wenige Literaturdaten dazu finden [105],[106],[107]. Berichtet wurde von der Möglichkeit, die analoge Reaktion in Gegenwart von Aryl-X (anstelle von B-X) durchzuführen. Häufig kommt bei derartigen Reaktion der Wilkinson-Katalysator zum Einsatz [108],[109]. Allgemein folgt die Hydrierung von Borhaloge-

niden der Gleichung



wobei ein viergliedriger Übergangszustand postuliert wird [110]. Ähnlich der Hydrierung mit Wasserstoff sind auch hier drei Hydrierungsstufen zu erwarten.

2.5 Quantenmechanische Berechnungen

2.5.1 Grundlagen⁵

Mit Hilfe quantenmechanischer Methoden lassen sich bestimmte Eigenschaften von Molekülen oder chemischen Systemen berechnen. Ausgangspunkt ist hierbei die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$\mathbf{H} \Psi = E \Psi$$

wobei sich der Hamilton-Operator \mathbf{H} aus den kinetischen und potentiellen Energien der Kerne und Elektronen zusammensetzt. Durch Lösen dieser Gleichung kann man Aussagen über die energetischen und elektronischen Verhältnisse im Molekül machen und damit, je nach Fragestellung, bestimmte Eigenschaften oder ein bestimmtes Reaktionsverhalten des Moleküls vorhersagen.

Da jedes real existierende Molekül mit seinen Atomkernen und Elektronen ein Vielteilchenproblem darstellt, ist die Schrödinger-Gleichung nicht exakt analytisch lösbar. Deswegen müssen verschiedene Annahmen getroffen werden, um zu einer Näherungslösung gelangen zu können.

⁵Ein Großteil dieses Abschnitts ist im wesentlichen aus [111] übernommen und stellt kurz die Prinzipien der durchgeführten Rechnungen dar.

Eine wichtige Annahme ist die Born-Oppenheimer-Näherung (auch adiabatische Näherung genannt) [112]. Sie besagt, dass die Bewegungen der Atomkerne im Vergleich zu der der Elektronen gering ist. Aufgrund dessen kann die Kernbewegung im System vernachlässigt werden. Die resultierende Schrödinger-Gleichung beschreibt daher nur noch die Wechselwirkung der Elektronen mit dem starren Kerngerüst und die der Elektronen untereinander. Sie wird deshalb auch elektronische Schrödinger-Gleichung genannt.

Wird diese näherungsweise gelöst, erhält man eine Potentialhyperfläche (Energie in Abhängigkeit der Teilchenkoordinaten) und kann damit im zweiten Schritt die Schrödinger-Gleichung für die Kernbewegung lösen, was für schwingungsspektroskopische Betrachtungen nützlich ist. Ferner werden die relativistischen Effekte vernachlässigt, was bei Berechnungen mit schwereren Elementen (üblicherweise ab der 4. Periode des PSE) zusätzliche Korrekturen erfordert.

Im Zusammenhang mit der Lösung der Schrödinger-Gleichung spielt das Variationsprinzip eine wichtige Rolle, welches besagt, dass die korrespondierende Energie einer angenäherten Wellenfunktion nur höher oder gleich der korrespondierenden Energie der exakten Wellenfunktion sein kann. Je besser eine reale Wellenfunktion durch eine angenäherte Wellenfunktion beschrieben wird, desto stärker ist auch deren dazugehörige Energie abgesenkt, bis sie im Idealfall (wenn die angenäherte Wellenfunktion die reale Wellenfunktion exakt beschreibt) die gleiche Energie liefert.

Die korrespondierende Energie ergibt sich aus folgendem Zusammenhang:

$$E_{el} = \frac{\langle \Psi | \mathbf{H}_{el} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

Wobei diese Formel sich nach der Normierung $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ (die Wahrscheinlichkeitsdichte eines Elektrons über den gesamten Raum integriert ist genau eins) vereinfacht zu:

$$E_{el} = \langle \Psi | \mathbf{H}_{el} | \Psi \rangle$$

Weil Elektronen zu den Fermionen gehören, muss die elektronische Wellenfunktion antisymmetrisch sein; das heißt, wenn zwei Elektronen im System vertauscht werden, muss sich ihr Vorzeichen ändern (Grundlage für das Pauli-Prinzip). Dieses Kriterium wird erfüllt, indem man die Wellenfunktion aus Slater-Determinanten aufbaut, die für N Elektronen folgende Gestalt besitzen:

$$\Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \dots & \phi_N(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \dots & \phi_N(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi_1(N) & \phi_2(N) & \dots & \phi_N(N) \end{vmatrix}, \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$$

Hierbei stellen die Reihen die Elektronenkoordinaten und die Spalten die Molekülorbitale ϕ dar. δ_{ij} ist das Kronecker-Symbol, welches die Orthogonalitätsbedingung der Orbitale zueinander wiedergibt.

Im einfachsten Fall wird die Wellenfunktion nur aus einer Slater-Determinante aufgebaut (einfache Hartree-Fock-Rechnung). Dies hat zur Folge, dass die Elektronenkorrelation (das Verhalten eines Elektrons wird durch das Verhalten eines weiteren Elektrons beeinflusst) vernachlässigt oder nur als gemittelter Effekt behandelt wird. Für genauere Berechnungen ist es daher notwendig, experimentell bestimmte Parameter von verwandten Molekülen oder weitere Determinanten zu verwenden, um die Korrelationseffekte möglichst genau zu erfassen.

Durch Variation der Molekülorbitale wird jetzt versucht, die Energie bei gleichbleibenden Kernkoordinaten zu minimieren. Weil dabei die Molekülorbitale orthogonal und normalisiert bleiben müssen, wird eine Lagrange-Gleichung 1. Art L generiert. Dabei ist es zweckmäßig, den Fock-Operator

$$\mathbf{F}_i = h_i + \sum_j^N (\mathbf{J}_j - \mathbf{K}_j)$$

einzuführen. Dieser Eielektronenenergieoperator beschreibt die kinetische Energie

eines Elektrons und seine Anziehung bzw. Abstoßung zu allen anderen Kernen bzw. Elektronen. \mathbf{J} und \mathbf{K} sind dabei die Coulomb- bzw. Austauschoperatoren. Die Änderung der generierten Funktion lässt sich mit dem Fock-Operator wie folgt beschreiben:

$$\delta L = \sum_i^N (\langle \delta \phi_i | \mathbf{F}_i | \phi_i \rangle + \langle \phi_i | \mathbf{F}_i | \delta \phi_i \rangle) - \sum_{ij}^N \lambda_{ij} (\langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle + \langle \phi_i | \delta \phi_j \rangle)$$

Aufgrund des Variationsprinzips muss die Änderung der Lagrange-Funktion (δL) Null werden. Weil die Lagrange-Multiplikatoren λ Elemente einer hermiteschen Matrix sind, können die resultierenden Hartree-Fock-Gleichungen geschrieben werden als:

$$\mathbf{F}_i \phi_i = \sum_j^N \lambda_{ij} \phi_j$$

Diese Gleichung kann durch eine unitäre Transformation vereinfacht werden. Dabei wird die Matrix der Lagrange-Multiplikatoren diagonalisiert. Die Molekülorbitale ϕ'_i sind jetzt kanonische Molekülorbitale, welche sich in einen Satz von pseudo-Eigenwertgleichungen transformieren lassen ($\lambda_{ii} = \varepsilon_i$):

$$\mathbf{F}_i \phi'_i = \varepsilon_i \phi'_i$$

Die Lagrange-Multiplikatoren stellen dabei die Molekülorbitalenergien dar und sind somit der Erwartungswert des Fock-Operators.

$$\varepsilon_i = \langle \phi'_i | \mathbf{F}_i | \phi'_i \rangle$$

Aufgrund der Coulomb- und Austauschoperatoren hängt der Fock-Operator selbst wieder direkt von den besetzten Molekülorbitalen ab. Ein einzelnes Fock-Orbital kann also nur berechnet werden, wenn alle anderen Molekülorbitale bekannt sind. Aus diesem Grunde erfolgt die Berechnung der Orbitale iterativ. Ist Konvergenz erzielt, spricht man von selbstkonsistenten (SCF) Orbitalen.

2.5.2 Die Dichtefunktionaltheorie

Im Rahmen dieser Dissertation wurden Rechnungen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Die Grundlage dieser Methode ist das Hohenberg-Kohn-Theorem [113], welches besagt, dass jeder Grundzustand eine eindeutig bestimmbare ortsabhängige Elektronendichte besitzt und die elektronische Energie dieses Grundzustandes ausschließlich von der Elektronendichte abhängig ist. Weil die einzelnen Elektronenkoordinaten deswegen nicht mehr explizit erfasst werden müssen, verringert sich der Rechenaufwand erheblich. Zur Bestimmung des unbekannten Funktionals, welches die Energie mit der Elektronendichte verknüpft, wird die Methode nach Kohn und Sham [114] verwendet, um zu einer Näherungslösung zu gelangen. Dazu wird das Funktional, welches die Energie liefern soll, in mehrere Teilfunktionale separiert

$$E_{DFT}[\rho] = E_{kin}[\rho] + E_{pot,ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

$E_{kin}[\rho]$ beschreibt die kinetische Energie der Elektronen ohne gegenseitige Wechselwirkung. Die „mean field“ Wechselwirkung zwischen den Elektronen wird durch das Coulomb-Funktional $J[\rho]$ beschrieben und das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}[\rho]$ erfasst die Austausch- und Korrelationseffekte.

$E_{xc}[\rho]$ ist von der lokalen Elektronendichte abhängig. Deswegen muss die Lösung wieder iterativ bestimmt werden. Weil auch hier, wie bei HF die Orthogonalitätsbedingung gilt, wird wieder ein Lagrange-Ansatz gemacht und es ergeben sich analog die effektiven Einelektronenoperatoren

$$\mathbf{h}_{KS}\phi_i = \sum_j^N \lambda_{ij}\phi_j$$

und nach Diagonalisierung der Lagrange-Matrix erhält man die dazugehörigen Eigenwertgleichungen, die Kohn-Sham-Orbitale:

$$\mathbf{h}_{KS}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$$

Da der exakte analytische Ausdruck für das Austausch-Korrelations-Funktional unbekannt ist, wurden verschiedene Ansätze zu dessen Beschreibung entwickelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für DFT-Rechnungen der B3LYP-Ansatz [115],[116] verwendet. Dieser zählt zu den Hybridmethoden, weil $E_{xc}[\rho]$ in einen Austausch- und einen Korrelationsanteil zerlegt wird und zu deren Ermittlung auf verschiedene DFT-Methoden (LDA, CGA) zurückgegriffen wird. Der Korrelationsterm (LYP) stammt dabei von Lee, Yang und Parr [117] und enthält verschiedene Parameter, die „weights“, welche empirisch ermittelt wurden. Der Austauschterm wird durch das B3-Funktional von Becke beschrieben. Da durch die willkürliche Kopplung von B3 und LYP, sowie durch die Verwendung der „weights“ eine gewisse Empirie vorhanden ist, zählt B3LYP nicht mehr zu den reinen ab initio Methoden.

2.5.3 Basissätze

Basissätze sind notwendig um die Elektronendichte des Moleküls flexibel beschreiben zu können. Je genauer eine Basis ist (je mehr Basisfunktionen verwendet werden), desto präziser wird die Elektronendichte (in Form von Orbitalen) beschrieben. In der Regel werden für die Basis Gaussfunktionen verwendet, welche gegenüber Slaterfunktionen weniger Rechenaufwand benötigen.

Die DFT-Berechnungen wurden auf dem 6-311++G(d,p) Level durchgeführt. Dabei werden die Rumpforbitale durch sechs kontrahierte⁶ Gaussfunktionen approximiert, während die Valenzschale mit drei Funktionen beschrieben wird, von denen eine durch drei und die anderen beiden durch je eine Gaussfunktion erfasst wird. Die Be-

⁶Kontrahiert, da für die genaue Beschreibung der Rumpfelektronen wesentlich mehr Gaussfunktionen verwendet werden müssten. Weil an chemischen Reaktionen aber ausschließlich Valenzorbitale beteiligt sind, bleibt der Fehler konstant und mittelt sich bei den Reaktionsenergieberechnungen wieder aus.

zeichnung ++ bezieht sich auf die zusätzliche Verwendung von diffusen Funktionen auf alle Atome, welche notwendig wird, wenn im Molekül verschiedenen Bindungstypen, insbesondere mit delokalisierten Elektronen, (π -Bindungen, Übergangszustände, freie Elektronenpaare, Anionen) vorliegen. Mit (d,p) wird die zusätzliche Verwendung von Polarisationsfunktionen an allen Atomen gekennzeichnet, welche die genauere Beschreibung chemischen Bindungen unter Berücksichtigung von Polarisierungseffekten ermöglicht. Dabei wird die Polarisierung der s-Orbitale durch p-Orbitale beschrieben, die der p-Orbitale durch d-Orbitale usw. Sowohl die Polarisationsfunktionen als auch die diffusen Funktionen dienen dazu, die Basissätze zu erweitern und somit die Wellenfunktion genauer zu beschreiben.

Bei Berechnungen mit Iodverbindungen wurden für das Iod Pseudopotentiale (auch ECP, Effective Core Potential genannt) vom Typ LANL2DZ [118] (wurde in den Los Alamos National Laboratories entwickelt und besitzt die Qualität eines Double- ζ -Basissatzes) verwendet. Der Einsatz von Pseudopotentialen liegt darin begründet, dass eine ungenaue Beschreibung des Atomrumpfes bei schweren Elementen eine richtige Beschreibung der Valenzschalen verhindert, da die Abstoßung der Elektronen untereinander nur unvollständig erfasst wird. Außerdem führen bei schwereren Elementen relativistische Effekte zu nicht mehr zu vernachlässigenden Abweichungen in den Molekülenergien und müssen daher berücksichtigt werden. Das Pseudopotential wird nur auf die Rumpfelektronen angewendet, während die Valenzelektronen explizit behandelt werden.

Mit ausreichend hohen Basissätzen liefert B3LYP in den meisten Fällen sehr gute Werte für die Beschreibung von Geometrien und Schwingungsspektren. Über die Qualität der errechneten Energien herrscht in der Literatur – insbesondere bei Molekülen mit dativen Bindungen oder van-der-Waals-Wechselwirkungen – Dissens. Da Übergangszustände durch das verwendete Austausch-Korrelations-Funktional schlechter beschrieben werden als Grundzustände, ist auch bei der Bestimmung von Aktivierungsenergien von einem entsprechendem Fehler auszugehen.

Aufgrund der Unvollständigkeit der Basissätze können die berechneten Energien große Fehler beinhalten. Deswegen können nur Energien von Molekülen verglichen werden, die mit den gleichen Basissätzen gerechnet wurden, da sich hier die Fehler weitgehend ausmitteln.

2.5.4 Die Optimierungsverfahren

Vor der Optimierung wird die Ausgangsgeometrie in ein geeignetes Koordinatensystem übertragen, um den Rechenaufwand zu verringern. Anschließend wird die korrespondierende Energie dieser Ausgangsgeometrie und deren erste Ableitung nach den Ortskoordinaten berechnet. Die so gebildete Matrix bildet den Startpunkt der Optimierung. Standardmäßig wird dafür bei Gaussian 03 der Berny-Algorithmus [119],[120] verwendet. Dabei wird für das jeweilige Molekül mittels Kraftfeldberechnungen auf Grundlage bekannter Werte wie, Atomradien oder Bindungsabständen eine angenäherte Hesse-Matrix (enthält die zweiten Ableitungen der Energie nach den Ortskoordinaten) generiert. Auf Grundlage der ersten Ableitungen und der Gesamtenergie des Moleküls wird die Hesse-Matrix dann solange erneut berechnet und angepasst, bis ein stationärer Punkt erreicht und die Geometrie somit optimiert ist. Gelegentlich treten mit dieser Methode Probleme auf, wenn die Hesse-Matrix die reale Situation nicht genau genug wiedergibt. In dem Fall muss sie zu Beginn einer Optimierung oder wenn dies nicht zum Erfolg führt, bei jedem Iterationsschritt erneut berechnet werden. Besonders im letztgenannten Fall kann die Berechnung sehr zeitaufwendig werden.

Gelegentlich kann es vorkommen, dass bei einer Optimierung keine Konvergenz erreicht wird, weil die Ergebnisse der Iterationsschritte oszillieren. In diesem Fall kann es daher hilfreich sein, die Rechnung mit neu berechneten Kraftkonstanten vom letzten Iterationsschritt aus neu zu starten oder gleich das Optimierungsverfahren zu wechseln. Insbesondere die GDIIS Methode (geometry optimization using direct inversion in the iterative subspace) von Pulay [121] kam hier zum Einsatz.

Bei der GDIIS-Methode werden die Fehlervektoren des letzten Iterationsschrittes anstelle der Kräfte und Gradienten zum Optimieren verwendet. Diese werden durch Linearkombination so extrapoliert, dass der zuvor auf Grundlage der Hesse-Matrix abgeschätzte Gesamtfehler minimal wird. Sind die entsprechenden Koeffizienten gefunden, wird mit diesen eine neue Matrix generiert und der nächste Iterationschritt beginnt. Die Moleküloptimierung mit dieser Methode erwies sich im Rahmen dieser Arbeit als leistungsstark, weil mit einer Ausnahme alle Moleküle, bei denen der Berny-Algorithmus versagte, zur Konvergenz gebracht werden konnten.

Im Falle des Triphenylamin-Borans konnte auch mit der GDIIS-Methode keine Konvergenz erzielt werden. Deswegen wurde in diesem Fall die qc-SCF-Methode nach Bacskey [122] verwendet (quadratisch konvergent, oder second order SCF). Diese Methode kombiniert die lineare Minimierung mit dem klassischen Newton-Raphson Verfahren und konvergiert innerhalb weniger Iterationsschritte, wenn die Ausgangsgeometrie sehr nahe an der Zielgeometrie liegt. Weil das Newton-Raphson Verfahren aber sehr rechenaufwendig ist (2. Ableitungen nötig), dauert diese Methode wesentlich länger als GDIIS, auch wenn sie nicht so viele Iterationsschritte benötigt. Die Newton-Raphson-Lösung kann zudem instabil werden, da in der Nähe des Minimums die Ableitung gegen Null geht, weshalb der nachfolgende Iterationsschritt weit weg vom Minimum liegen kann. Aus diesem Grund und auch weil es in der Regel nur zum nächstgelegenen Minimum konvergiert (was sich vom globalen Minimum unterscheiden kann), muss nach der Optimierung ein Stabilitätstest durchgeführt werden.

2.5.5 Übergangszustandrechnungen

Übergangszustände unterscheiden sich von Grundzuständen dadurch, dass sie einen negativen Eigenwert und demzufolge eine imaginäre Frequenz besitzen. Da beim Optimieren die Energie in allen Dimensionen minimiert, aber in einer Dimension - der Reaktionskoordinate - maximiert werden soll, gestaltet sich das Berechnen von Übergangszuständen wesentlich anspruchsvoller als das Berechnen von Grundzuständen. In Gaussian sind deswegen mehrere Methoden zur Übergangszustandssuche implementiert, von denen auch viele im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Neben den analogen Optimierungsmethoden für Grundzustände (unter der Bedingung des negativen Eigenwertes) wurden QST2 und QST3 Rechnungen durchgeführt [123],[124]. Bei QST2 werden die zuvor optimierten Geometrien der Pro- und Edukte auf das Atom genau festgelegt und im Rahmen der Rechnung versucht, unter möglichst geringer energetischer Erhöhung des Systems, die Eduktgeometrien in die der Produkte zu überführen. QST3 ist ähnlich, nur kann man hier die vermutete Struktur des Übergangszustandes mit vorgeben.

Bei einer gefundenen Übergangszustandsgeometrie sollten neben der Prüfung auf die Anzahl der negativen Eigenwerte auch IRC (intrinsic reaction coordinate) Rechnungen [125],[126] durchgeführt werden. Dabei werden verschiedene Geometrien entlang der Reaktionskoordinate optimiert. Es wird damit sichergestellt, dass der Übergangszustand auch wirklich zur betrachteten Reaktion gehört. Alle im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Übergangszustände wurden mittels IRC Rechnungen verifiziert.

2.5.6 Weitere verwendete Methoden

Die G3MP2-Methode

Um die thermodynamischen Reaktionsgrößen präzise berechnen zu können, ist eine leistungsstarke Methode notwendig. In der Literatur wurden entsprechende Rech-

nungen unter Verwendung verschiedener Methoden mit korrelationskonsistenten Basissätzen durchgeführt [127],[128],[129]. Eigene Berechnungen auf dem MP2/aug-cc-pVQZ Niveau zeigten aber sehr schnell, dass der Rechenaufwand auf diesem Level die zur Verfügung stehenden Rechnerkapazitäten bei weitem übersteigt. Deswegen bot sich zur Bestimmung der thermodynamischen Größen, wie Reaktionsenthalpien und freie Reaktionsenthalpien, die in Gaussian 03 implementierte G3MP2-Methode [130] an. In verschiedenen Publikationen wurde diese Methode als leistungsstark bei vertretbarem Rechenaufwand angesehen und bei der Berechnung von Bildungsenthalpien von verschiedenartigen Molekülen ein durchschnittlicher Fehler von $\pm 2,0$ kcal/mol (ca. 8 kJ/mol) angegeben [131]. Nachteilig an dieser Methode ist, dass mit ihr nur Molekülrechnungen mit Atomen bis zur 3. Periode durchgeführt werden können.

G3MP2 ist eine verbesserte G3-Variante [132]. Es werden mehrere verschiedene Optimierungsverfahren und single-point-Berechnungen gekoppelt, um aus den daraus erhaltenen Teilergebnissen die Energie des Moleküls zu bestimmen. Die G3MP2-Energie einer gegebenen Geometrie bei 0 K berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$E_0 = E(\text{ZPE}) + E(\text{QCISD}(\text{T,FC})/6\text{-}31\text{G}(\text{d})) + \Delta E(\text{MP2}) + \Delta E(\text{SO}) + E(\text{HLC})$$

mit:

- $E(\text{ZPE})$: Nullpunktsenergie
- $E(\text{QCISD}(\text{T,FC})/6\text{-}31\text{G}(\text{d}))$: Single-point Rechnung zur Ermittlung der Energien auf Grundlage der auf dem MP2(full)/6-31G(d) Level optimierten Geometrie. Dabei werden nur die Valenzelektronen berücksichtigt (frozen core).
- $\Delta E(\text{MP2})$: Erster Korrekturterm, um Effekte aufgrund der Unvollständigkeit des Basissatzes auszuschalten. Berechnet sich aus:

$$\begin{aligned} \Delta E(\text{MP2}) = & E[\text{MP2}(\text{FC})/\text{G3MP2large} // \text{MP2}(\text{full})/6\text{-}31\text{G}(\text{d})] - \\ & - E[\text{MP2}(\text{FC})/6\text{-}31\text{G}(\text{d}) // \text{MP2}(\text{full})/6\text{-}31\text{G}(\text{d})] \end{aligned}$$

- $\Delta E(\text{SO})$: Die „spin orbit correcture“ ist eine relativistische Korrektur für die Spin-Bahn-Kopplung. Sie ist nur für atomare Spezies verfügbar.
- $E(\text{HLC})$: Die „higher level correction“ wird aus der Anzahl und Art (gepaart / ungepaart) der Rumpf- und Valenzelektronen sowie verschiedenen empirischen Faktoren ermittelt und soll die noch verbleibenden Abweichungen bei den Energien verringern.

Zuerst wird das Molekül auf dem HF/6-31G(d) Level optimiert und eine Frequenzrechnung durchgeführt. Auf diesem Wege wird unter Zuhilfenahme eines Skalierungsfaktors die Nullpunktsenergie des Moleküls bestimmt:

$$E(\text{ZPE}) = 0,8929 \cdot \text{ZPE}[\text{HF}/6\text{-}31\text{G}(\text{d})]$$

Danach erfolgt eine weitere Geometrieoptimierung und eine Frequenzrechnung auf dem MP2(Full)/6-31G(d) Niveau. Mit dieser optimierten Geometrie erfolgen zum Schluss single-point Berechnungen mittels QCISD(T,FC)/6-31G(d)//MP2(FULL)/6-31G(d) und MP2(FC)/G3MP2large//MP2(FULL)/6-31G(d).

Møller-Plesset-Störungstheorie

Berechnungen vom Typ MP2(full)/6-31G(d) wurden im Rahmen der G3MP2-Methode angewendet. Der MP2-Ansatz basiert auf der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie (RSPT), die auf die Elektronenkorrelation angewendet wird, um die Hartree-Fock-Lösungen zu verbessern [133]. Dazu wird der Hamilton-Operator in einen „un-gestörten“ Operator (liefert die Hartree-Fock-Lösungen) und einen Störungsoperator zerlegt. Der Störungsoperator wird durch einen Reihenansatz beschrieben, wobei die Ziffer die Stelle angibt an der die Reihe beim Berechnen abgebrochen wird. In der hier verwendeten MP2-Methode werden Doppelanregungen berücksichtigt, während die einen wesentlich geringeren energetischen Beitrag liefernden Dreifach- und Vierfachanregungen nicht beachtet werden. Die MP2-Methode ist rechenaufwändiger als B3LYP, liefert aber in den meisten Fällen auch die genaueren Energien.

Die im Rahmen der G3MP2-Methode verwendete „(full)“-Option bedeutet, dass alle Elektronen des Moleküls für die Elektronenkorrelation berücksichtigt werden und nicht nur die Valenzelektronen.

QCISD(T)

Im Rahmen der G3MP2 Berechnungen wurden energetische Beiträge mit QCISD(T) [134] bestimmt. QCISD steht für „Quadratic Configuration Interaction unter Berücksichtigung von Einfach- und Doppelanregungen“. Prinzip dieses Verfahrens ist es, die HF-Determinante mit weiteren Determinanten mit unbesetzten „virtuellen“ Orbitalen zu koppeln, welche die verschiedenen angeregten Zustände repräsentieren. Die Anzahl der Determinanten variiert dabei in Abhängigkeit der vorher festgelegten Zahl der angeregten Zustände, die in der Rechnung mit beachtet werden sollen. Durch Optimierung der Expansionskoeffizienten lässt sich die Energie des Grundzustandes und aller weiteren angeregten Zustände errechnen, sofern sie durch die Determinanten noch erfasst werden. In der hier verwendeten QCISD(T)-Variante werden neben Einzel- (S) und Doppelanregungen (D) auch Dreifachanregungen (T) mit einbezogen. Das Q steht dabei für „quadratisch“, was insbesondere bei größeren Molekülen zur Größenskalierung erforderlich ist.⁷ Die so erhaltenen Ergebnisse sind ähnlich denen von coupled-cluster Rechnungen.

Basis Set Superposition Error, BSSE

Der BSSE ist ein Fehler, der insbesondere bei Energieberechnungen von Assoziations- und Dissoziationsreaktionen deutlich wird. Im Addukt verringern die Einzelkomponenten gegenseitig die Unvollständigkeit ihres jeweiligen Basissatzes, während dies bei den isolierten Einzelkomponenten nicht möglich ist, da die Basissätze der jeweils anderen Komponente fehlen. Die Energie des Adduktes wird dadurch zusätzlich

⁷Durch die Festlegung, nur Einzel-, Doppel- und Dreifachanregungen in die Rechnungen einzubeziehen, ist die prinzipielle Größenkonsistenz der Methode nicht mehr gegeben.

abgesenkt und damit die Stabilität als zu stark errechnet. Weil der BSSE aufgrund der Verwendung unvollständiger Basissätze auftritt, sollte er mit fortschreitender Vervollständigung des Basissatzes immer kleiner werden bis er bei einer vollständigen (unendlichen) Basis verschwinden würde. Solche, auf eine unendliche Basis extrapolierende Berechnungen, sind aber aufgrund eingeschränkter Computerressourcen meist nicht machbar, weswegen der BSSE bei Energieberechnungen häufig vernachlässigt wird.

Zur Abschätzung des BSSE kann aber eine Counterpoise-Rechnung (CP) durchgeführt werden [135]. Dabei wird die Energiedifferenz jeder Einzelkomponente (mit der Geometrie, die sie im Komplex besitzt) bei Berechnung mit dem normalen Basissatz und unter Verwendung der Basissätze für den gesamten Komplex („ghost orbitals“) ermittelt.

Die GIAO-Methode

Die GIAO-Methode (gauge-including atomic orbital) [136],[137],[138] ist ein Verfahren zur Berechnung der magnetischen Abschirmungen von Atomen im Molekül. Diese dienen zur Bestimmung von chemischen Verschiebungen und damit zur Simulation von NMR-Spektren. Die chemische Verschiebung des jeweiligen Atomkerns ist dabei von der Abschirmung des äußeren Magnetfelds durch die ihn umgebenden Elektronen abhängig. Die Abschirmung wird durch den Abschirmtensor σ beschrieben, der sich aus der Ableitung der Energie nach dem kernmagnetischen Moment μ und dem angelegten Magnetfeld B ergibt:

$$\sigma = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial B \partial \mu} \right)$$

Aus der Spur des Abschirmtensors ergibt sich die isotrope Abschirmungskonstante, die bei NMR-Messungen in flüssiger Phase die entscheidende Größe für die chemische Verschiebung darstellt.

Durch das angelegte äußere Magnetfeld ist das Hohnberg-Kohn-Theorem (Die Energie des Grundzustands ist eindeutig durch ein Elektronendichtefunktional beschreibbar.) nicht mehr unmittelbar anwendbar. Deswegen wurde ein verallgemeinerter Hohnberg-Kohn-Formalismus, die Stromdichtefunktionaltheorie (CDFT) [134],[139], entwickelt, bei dem die Energie als eindeutiges Funktional der Stromdichte beschrieben wird. Im Rahmen dieser Theorie kann die kernmagnetische Abschirmung durch einen störungstheoretischen Ansatz (RSPT, Rayleigh-Schrödinger perturbation theory) berechnet werden. Dazu wird die ungestörte (feldfreie) Wellenfunktion um einen Störungsterm ergänzt, welcher die Wechselwirkungen mit dem äußeren Magnetfeld beinhaltet.

Bei der Berücksichtigung des äußeren Magnetfeldes ist dessen Eichung zu beachten. Bei der Verwendung von exakten Wellenfunktionen ist die Abschirmkonstante zwar unabhängig von der Wahl des Eichursprungs, aber bei der Verwendung von approximierten Wellenfunktionen (mit unvollständigen Basissätzen) ist die Eichunabhängigkeit nicht mehr gegeben. Das heißt, die Abschirmung ist abhängig davon, wo der Eichursprung festgelegt wurde.

Um dieses Problem zu lösen gibt es verschiedene Möglichkeiten. Die hier verwendete GIAO-Methode benutzt dafür feldabhängige Basisfunktionen, die London-Orbitale [136],[140].

2.6 ^{11}B -NMR

Von den verschiedenen NMR-Messmethoden, die in dieser Arbeit zum Einsatz kamen, nimmt die ^{11}B -NMR eine herausragende Rolle ein, weil bei ihr im Gegensatz zur ^1H - oder ^{13}C -NMR meist sofort Rückschlüsse auf die Art der Reaktion gemacht werden konnten. Das Nuklid ^{11}B ist zu 80,1 % in natürlich vorkommenden Bor enthalten und besitzt ein gyromagnetisches Verhältnis von $8,58 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$, weswegen es zu den NMR-empfindlichen Kernen gezählt wird. Weil aufgrund des vorhandenen Kernquadrupolmomentes ($I = 3/2$) die Relaxationszeiten in der Regel nur wenige Sekunden betragen, lassen sich in kurzer Zeit Spektren mit gutem Signal/Rauschverhältnis generieren.

Aufgrund des Quadrupolmoments am Bor sind die gemessenen Signale häufig viele ppm breit, was sich zwar teilweise durch den relativ großen Spektralbereich (etwa 250 ppm) ausgleicht, aber andererseits dazu führen kann, dass einige Signale aufgrund ihrer zu großen Breite nicht mehr aufgelöst werden können bzw. eine exakte Signalintegration zur Quantifizierung nicht mehr möglich ist.

In Abbildung 2.3 ist ein ^{11}B -Spektrum dargestellt, bei dem dieses Problem gut erkennbar ist. Bei der Probe handelte es sich um das Diammoniat des Diborans (kurz DADB), $\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2\text{BH}_4$, gelöst in Diglyme. DADB ist instabil und wandelt sich deswegen allmählich zu Borazan um. Im DADB-Molekül gibt es zwei Arten von Bor: das Signal bei -35 ppm lässt sich BH_4^- zuordnen und das bei -11 ppm dem $\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2^+$. Das Signal bei -21 ppm gehört zu Borazan. Überlagert werden alle Signale vom sogenannten Borberg, welcher vom (borhaltigen) Probenkopf verursacht wird.

Die zunehmende Peakverbreiterung von „ BH_4 “ zu „ BH_2N_2 “ lässt sich mit der veränderten Symmetrie der Substituenten am Bor erklären. Bor ist zwar bei allen drei Spezies tetraedrisch koordiniert, aber die Symmetrie in der Struktur nimmt von „ BH_4 “ über „ BH_3N “ zu „ BH_2N_2 “ ab. Weil ^{11}B zu den Quadrupolkernen zählt, ist

die elektronische Ladungsverteilung um das Bor winkelabhängig. Damit entstehen, je nach Orientierung des Moleküls, leicht unterschiedliche Resonanzfrequenzen und somit verbreiterte Signale. Zusätzlich relaxieren unsymmetrisch substituierte Kerne schneller (da die Quadrupolrelaxation dominiert), was zu einer weiteren Verbreiterung führt.

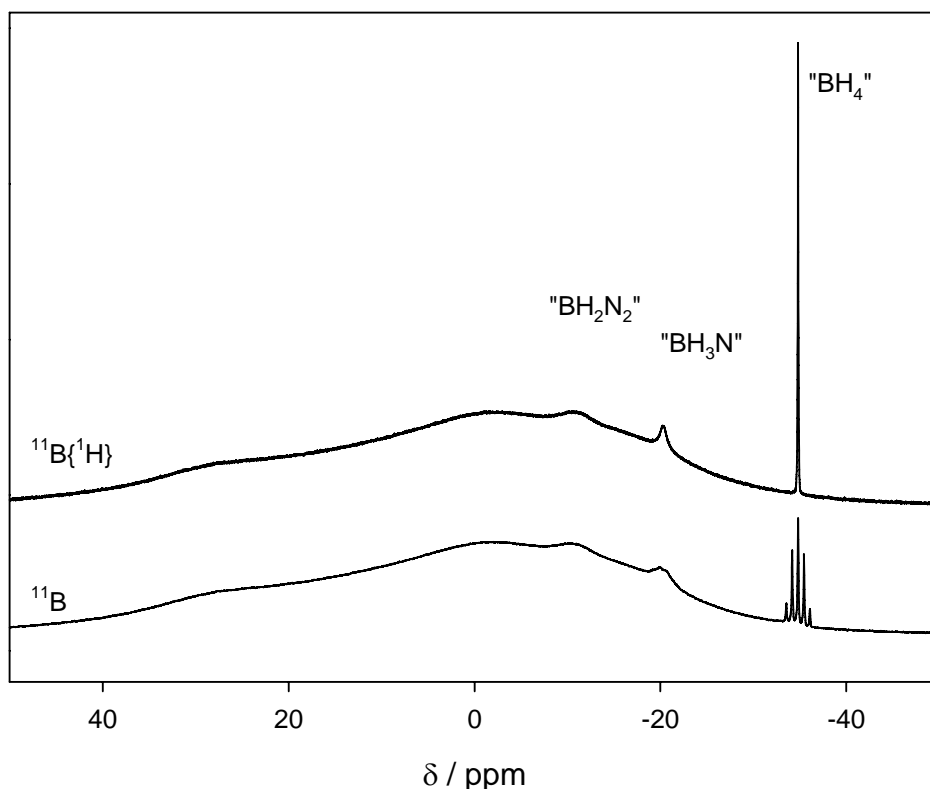
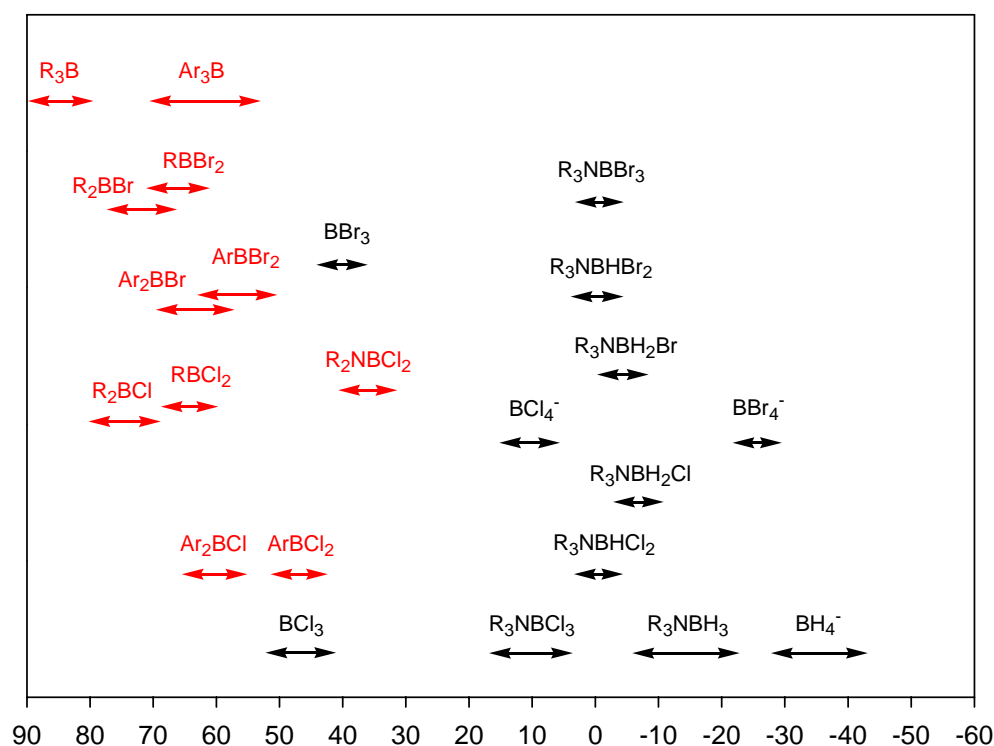


Abbildung 2.3: ^{11}B und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ NMR Spektren von DADB

Im unteren Spektrum ist die ^{11}B - ^1H -Kopplung zu erkennen. Sie gibt Aufschluss, wieviele Wasserstoffatome direkt am Bor gebunden sind. Da ^1H den Kernspin $1/2$ besitzt, ergibt sich die Anzahl der Wasserstoffatome aus der Anzahl der Peaks im Multiplett minus eins. ^{11}B -Kopplungen zu anderen Atomen spielen in dieser Arbeit keine große Rolle.

In Abbildung 2.4 sind die typischen chemischen Verschiebungen von für diese Arbeit relevanten ^{11}B -Verbindungstypen dargestellt. Die schwarz dargestellten Verbindungen

Abbildung 2.4: ^{11}B -Verschiebungen ausgewählter Borverbindungen

dungen stellen die Spezies dar, die während der Hydrierung zu erwarten sind, wo hingegen die roten Verbindungen in dieser Arbeit unerwünschte Nebenprodukte darstellen, die ebenfalls auftreten könnten. Weil es sich bei den meisten unerwünschten Nebenprodukten um Moleküle mit Bor-Kohlenstoff-Bindung handelt, lassen sich die meisten Signale im ^{11}B -Spektrum sicher den einzelnen Verbindungstypen zuordnen.

Bei vierfach koordiniertem Bor wird die chemische Verschiebung größtenteils von der Elektronegativität der direkt benachbarten Substituenten bestimmt. Dies ist erkennbar z.B. am Trend von den BCl_3 - zu den BH_3 -Addukten und an der Tatsache, dass die chemische Verschiebung der Amin-Addukte vom verwendeten Amin nahezu unabhängig sind. Hingegen dominiert bei dreifach koordinierten Borverbindungen hauptsächlich die π -Elektronendichte die Signallage im Spektrum [141].

2 Stand der Wissenschaft

Allgemein lässt sich aussagen, dass bei Veränderung der Konzentration, der Temperatur oder dem Lösungsmittel die chemischen Verschiebungen der Addukte im ^{11}B -Spektrum Schwankungen von 1–2 ppm aufweisen können. Bei dreibindigen Borspezies (aufgrund der Elektronenakzeptorwirkung des Bors auf viele Lösungsmittel) und schwachen Addukten (Dissoziationsgleichgewichte) können stärkere Abweichungen beobachtet werden.

3 Geräteteil

NMR-Spektren wurden mit dem DPX 400 und dem Avance 500 der Firma Bruker aufgenommen. Am DPX 400 wurden 10 mm Probenröhrchen verwendet, welche bei Bedarf ein mit 0,2 M $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in CDCl_3 gefülltes Insertröhrchen als externen Borstandard (0 ppm) ermöglichten. Für das Avance 500 wurden 5 mm Probenröhrchen verwendet. Alle Proben wurden unter Inertgasbedingungen abgefüllt und gemessen. Da bei Messungen unter diesen die Relaxationszeiten zunehmen (bei Messungen an „Luft“ beschleunigt Sauerstoff die Relaxation aufgrund seiner paramagnetischen Eigenschaften), wurde für quantitative ^1H -NMR Messungen die Pulsrate auf 1/min herabgesetzt. Bei dieser Zeit wird eine vollständige Relaxation aller ^1H -Kerne erreicht und die quantitativen Verhältnisse werden korrekt wiedergegeben. Die ^1H - und ^{13}C -Spektren sind auf TMS (0 ppm) bzw. die Lösungsmittelsignale referenziert.

Massenspektrometrische Untersuchungen sind am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie der Universität Kiel durchgeführt worden. Dazu wurden das Mariner ESI-TOF von Applied Biosystems (Applera) und das Finnigan MAT 8200, welches mit chemischer Ionisation arbeitet, verwendet.

IR-Messungen erfolgten mit dem Varian 3100 FT-IR. Die Proben wurden in einer Glovebox als KBr-Pressling präpariert, mit Parafilm luftdicht verschlossen und erst unmittelbar vor der Messung beim Einbauen ins Spektrometer geöffnet, um Einflüsse von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Die eigentliche Messung erfolgte unter Argonatmosphäre.

ICP-AES Proben zur Borbestimmung der Stammlösungen wurden mit dem Plasma 2000 von Perkin Elmer am Institut für Analytische Chemie gemessen.

DSC-Messungen wurden mit der DSC 80 von Setaram durchgeführt. Es wurden Messzellen des Typs „Standard High Pressure“ 31/1505 aus Hastelloy C-276 verwendet, bei denen sich, mit Verwendung eines Dichtungsringes aus PTFE, Messungen bis 220 °C unter Inertgasbedingungen realisieren lassen. Die Probenpräparation und das luftdichte Verschließen der Zellen erfolgte in einer Glovebox. Vereinzelt wurden DSC Messungen mit kontinuierlicher IR-Aufzeichnung der Gasphase durchgeführt. Diese Messungen erfolgten mit der Sensys TGA/DSC von Setaram und dem Varian 3100 FT-IR.

Als Heiztischmikroskop kam das Mettler FP 82 zum Einsatz. Um das Auftreten von Festphasenumwandlungen und das Zersetzungsverhalten von Kristallen besser untersuchen zu können, wurde in einigen Fällen ein Polarisationsfilter verwendet. Während der Probenpräparation in der Glovebox wurden wenige Kristalle der Substanz zwischen zwei Objektträger geklemmt, welche an den Rändern mit Vakuumfett eingestrichen waren, um während der Messung Inertgasatmosphäre sicherzustellen.

Gaussian-Berechnungen wurden mit Hilfe dreier Linux Workstations (Open Suse 10.2 bzw. 11.1) und dem Programm Gaussian03 D.02 durchgeführt.

Gauss1 besitzt einen AMD Athlon 64 x 2 Dual Core Prozessor mit 1 GHz Taktfrequenz, 4 GB RAM und eine 250 GB Scratch-Disk für das Speichern der während einer Rechnung erzeugten temporären Dateien.

Gauss3 verwendet zwei Intel Xeon E5320 Prozessoren (eight core) zu je 1,86 GHz. Es besitzt 8 GB RAM und eine 450 GB Festplatte.

Gauss5 besitzt einen Intel Core i7 920 mit 3,3 GHz, welcher durch Hyperthreading einen eight-core Prozessor bildet, 6 GB RAM und eine 250 GB Scratch-Disk.

4 Durchgeführte Synthesen

Alle Arbeiten wurden, wenn nicht anders aufgeführt, unter Argon (Reinheitsgrad 5.0) als Inertgas ausgeführt. Es wurden dazu entweder Schlenktechniken oder eine Glovebox eingesetzt. Verwendete Lösungsmittel und Amine (wenn nicht wasserfrei erhältlich) wurden mit gängigen Methoden getrocknet (CaH_2 , Na/Benzophenon) und in einer Glovebox aufbewahrt bzw. vor der Nutzung frisch ketyliert. Die meisten Substanzen wurden mit einer Reinheit von $>99\%$ bezogen. Alle nicht kommerziell erhältlichen Verbindungen wurden synthetisiert.

4.1 Synthese von N-Ethyldiphenylamin

Da N-Ethyldiphenylamin kommerziell nicht verfügbar war, wurde das Amin selbst synthetisiert. Es wurde dabei nach der Synthesevorschrift in [142] gearbeitet: 169,2 g (1,0 mol) N,N-Diphenylamin, 233,9 g (1,5 mol) Ethyliodid und 207,3 g (1,5 mol) wasserfreies Kaliumcarbonat wurden in einem Kolben mit Magnetrührwerk und Rückflusskühler zusammengegeben und für 52 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach anschließender Extraktion mit verdünnter Salzsäure und basischer Aufarbeitung mit Natronlauge wurde das Produktgemisch mit n-Hexan extrahiert und unter vermindertem Druck (15 Torr) fraktionell destilliert (Übergangstemperatur 152–155 °C). Um eventuell noch vorhandenes Diphenylamin zu beseitigen, wurde die blassgelbe, klare Flüssigkeit mit der gleichen Masse Natriumcarbonat und Acetylchlorid versetzt und gründlich vermengt. Anschließend wurde die Suspension auf Eis gegeben

und filtriert (Abtrennung des schwerlöslichen N-Acetyldiphenylamins). Das Filtrat wurde fraktionell destilliert und bei 150–152 °C (15 Torr) wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 128 g (0,65 mol, 65 %, 93 % der Literatur) erhalten. Es wurde mittels ^1H -, ^{13}C -NMR, IR und Elementaranalyse charakterisiert und eine Reinheit von 98 % festgestellt.

4.2 Synthese von N-Ethylbis(p-tolyl)amin

Weil in der Literatur zu dieser Verbindung keine Synthesevorschrift erhältlich war, wurde die Synthesevorschrift für N-Ethyldiphenylamin entsprechend abgewandelt.

Dazu wurde eine Suspension von 25 g (0,13 mol) p,p'-Ditolylamin, 15,2 ml (0,2 mol) Ethyliodid und 26,3 g (0,2 mol) wasserfreiem, gemörsertem Kaliumcarbonat für 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde mit 2 M HCl angesäuert bis sich alle Feststoffe auflösten (pH 2–4) und danach mit Natronlauge basisch (pH 9) gemacht. Das Rohprodukt scheidet sich dabei aus der wässrigen Phase ab und kann mit Hexan extrahiert werden. Anschließend erfolgte eine fraktionierte Destillation bei 150 °C und 5 Torr.

Die 120 °C Fraktion kann neben dem gewünschten Produkt in variierenden Anteilen noch p,p'-Ditolylamin enthalten, welches abgetrennt werden muss. Dazu werden, bezogen auf das nicht reagierte p,p'-Ditolylamin, die gleiche Menge Acetylchlorid und wasserfreies Natriumacetat zugegeben und gründlich vermischt. Nach 30 min wird das Gemisch auf 100 ml destilliertes Wasser gegeben, zum Sieden erhitzt und mehrfach mit heißem Hexan extrahiert.

Die Hexanphase wird mit Calciumhydrid gründlich getrocknet und mehrere Stunden bei 0 °C gelagert. Dabei fällt N-Acetyl-p,p'-ditolylamin aus, welches abfiltriert werden kann. Das Filtrat wird erneut fraktioniert destilliert und man erhält das Produkt mit einer Ausbeute von 27 g (0,12 mol, 90 % bezogen auf das eingesetzte Amin) mit einer Reinheit von 97 %.

4.3 Synthese der BN-Addukte

Die Adduktsynthesen erfolgten unabhängig vom Amin auf ähnlichem Weg. Abweichungen davon werden im Ergebnisteil bei den einzelnen Verbindungen abgehandelt. Die Ansätze wurden so gewählt, dass je nach Bedarf 0,5–10 Gramm reines Produkt erhalten werden konnten.

Für die BCl_3 -Addukte wurden 0,5–1 M Stammlösungen in CH_2Cl_2 , Hexan und Pentan hergestellt. Dazu wurden mehrere ml BCl_3 in einer Kühlfalle auskondensiert und in das jeweilige Lösungsmittel übergeleitet. Die genaue Borkonzentration in der Lösung wurde anschließend mittels ICP-AES bzw. Borsäuretitration bestimmt. Unmittelbar vor der Synthese wurden die Stammlösungen auf unter 0 °C gekühlt, um der zu erwartenden Exothermie der Reaktion vorzubeugen.

Für die Synthese der BH_3 -Addukte wurde meist $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$ verwendet. Bei Aminen, die keine Reaktion mit $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$ zeigten, wurde aus $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ und LiAlH_4 in Diethylether nach [20] Diboran erzeugt, welches direkt in die Aminlösung geleitet wurde (Abwesenheit des konkurrierenden Boranakzeptors Me_2S).

Das jeweilige Amin wurde in CH_2Cl_2 , Hexan, bzw. Pentan gelöst und auf -78 °C gekühlt. Die Lösungsmittelmenge wurde dabei so gewählt, dass bei -78 °C das Amin möglichst vollständig gelöst bleibt. Anschließend wurde mit einer Spritze die 1,3-fache Menge der Borverbindung zugegeben. In den meisten Fällen bewirkte dies das Ausfallen des Addukts. Sofern keine Nebenreaktionen auftraten, wurde das Addukt abfiltriert und mit kaltem Hexan/Pentan gewaschen und getrocknet. Alternativ dazu wurden das Lösungsmittel und das überschüssige Boran direkt aus dem gekühlten Reaktionsansatz im Vakuum entfernt, wobei das Produkt als Bodensatz verblieb. Traten Nebenreaktionen auf, wurde das gewünschte Produkt mittels Umlauffritte bzw. unter Ausnutzung der unterschiedlich guten Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln extrahiert. Chromatographische Methoden ließen sich aufgrund der Reaktivität der Addukte zum Aufreinigen nicht verwenden.

Die teilhydrierten Spezies wurden hergestellt, indem die BH_3 - und BCl_3 -Addukte in Toluol gelöst, im richtigen stöchiometrischen Verhältnis zusammengegeben und mehrere Stunden auf 110 °C erwärmt wurden. Aus dem so erhaltenen Produktgemisch wurde das gewünschte Addukt über mehrere Stufen extrahiert (Details siehe Ergebnisteil). Da durch die Extraktionen Ausbeuteverluste unvermeidbar sind, wurden diese Synthesen mit 10–15 g BH_3/BCl_3 Addukt begonnen.

4.4 Synthese der HCl-Addukte

Etwa 500 mg Amin wurde in wenigen ml trockenem Diethylether gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zu der Lösung wurden unter Rühren der etwa 1,3 -fache Überschuss an HCl (2 M, gelöst in Diethylether) gegeben, worauf sich in der Regel sofort die HCl-Addukte als Feststoff niederschlugen. (Nur bei N-Ethyl-N,N-diisopropylamin wurde eine zähflüssige Phase erhalten, welche erst nach mehreren Wochen nach und nach kristallisierte.) Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurden die Addukte im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und anschließend wenige Stunden bei Raumtemperatur unter Vakuum getrocknet. Die bezüglich desamins stets quantitativ erhaltenen Produkte wurden mittels NMR charakterisiert und mittels ^1H -NMR stets eine Reinheit oberhalb von 98 % ermittelt.

4.5 Synthese von P-1 Nickel

In der Literatur wurde von „P-1 Nickel“ als Katalysator für Hydrierungsreaktionen berichtet, welcher sich durch eine höhere Aktivität im Vergleich zu Raney-Nickel auszeichnet. Daher bot es sich an, die Anwendbarkeit auf das Bortrihalogenidsystem zu testen. Bei „P-1 Nickel“ handelt es sich im wesentlichen um eine mikrokristalline Form von Ni_2B , wie XRD-Messungen und ein Borgehalt von 8 % belegen [143]. Weitere Strukturdetails wurden in der Literatur nicht beschrieben.

1,18 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5 mmol) wurde in 50 ml Wasser gelöst und 10 ml einer Lösung aus 10 g NaBH_4 (0,26 mol) und 1 g NaOH (25 mmol) in 200 ml Wasser langsam zugegeben. Das ausfallende Produkt wurde nach dem Abschluss der aufgrund der Wasserstoffentwicklung gut verfolgbaren Reaktion filtriert und unter Inertgas nacheinander mehrfach mit destilliertem Wasser, Ethanol und trockenem Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Der so erhaltene glänzend schwarze Feststoff war hochdispers und (im Gegensatz zu den Beschreibungen in der Literatur) bei den meisten Ansätzen pyrophor. Durchgeführte Elementaranalysen wiesen auf minimale Lösungsmittelrückstände in der Probe hin (0,6 % C, 0,1 % H), welche aber vernachlässigbar gering sind, zumal auch mit Stickstoff und Schwefel Elemente gefunden wurden (je 0,1 %), welche in der Synthese nicht vorkamen.

Die ICP-AES Messungen wiesen ein Ni : B Verhältnis von 10 : 1 aus, welches formal $\text{Ni}_{1,8}\text{B}$ entspricht. Pulver-XRD Messungen konnten aufgrund der Mikrokristallinität der Proben keine genaueren Erkenntnisse liefern. Lediglich die Lagen der sehr breiten Signale im Diffraktogramm deuten auf die intensivsten Reflexe von Ni_2B hin.

In einigen Ansätzen wurde der Katalysator mit IrCl_3 kombiniert. Dafür wurde eine Lösung von 1,244 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (5 mmol) und 20 mg IrCl_3 (6,7 mmol) in einer Mischung aus 50 ml Methanol und 50 ml Ethanol hergestellt und dazu 15 ml einer Lösung von 0,5 g NaOH (13 mmol), 5 g NaBH_4 (13 mmol) in 100 ml H_2O gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde analog dem klassischen P-1 Nickel aufgearbeitet.

Untersuchungen des Feststoffes ergaben 92 % amorphe und 8 % kristalline Anteile. Bei dem amorphen Anteil handelt es sich formal um Ni_2B , die kristallinen Bestandteile bestehen aus 87,5 % IrCl_3 , 3,5 % Ni und 9,4 % Ni_3B . Die Verbindung ist pyrophor.

5 Ergebnisse

5.1 Berechnungen mit Gaussian

In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse zusammengefasst, die aus den Rechnungen mit Gaussian 03 erhalten wurden. Die meisten Rechnungen wurden auf dem B3LYP/6-311++G(d,p)-Niveau durchgeführt, welches verlässliche Geometrien und Schwingungsspektren liefert. Über die Genauigkeit von DFT-Methoden bei der Berechnung von NMR-Verschiebungen konnte zu Beginn dieser Arbeit keine Aussage getroffen werden, da zu NMR-Berechnungen für Donor-Akzeptor-Komplexe (im speziellen BN-Addukte) keine verlässlichen Literaturdaten verfügbar waren.

Für die Berechnung von Reaktions- und Aktivierungsenergien wurde die G3MP2-Methode (S. 31) verwendet. Da diese Methode nur für Atome bis zur 3. Periode angewendet kann (und demzufolge nicht mehr für das entsprechende BBr_3 und BI_3 System), wurden die Reaktionsgrößen in diesen Systemen mittels DFT auf dem B3LYP/6-311++G(d,p) Niveau berechnet, welches einen Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Genauigkeit darstellt. Die DFT-Energien sind mit einem größeren Fehler behaftet als die von G3MP2 [144],[145], aber aufgrund der chemischen Ähnlichkeit der betrachteten Systeme und der gleichartigen Reaktionen, die miteinander in Bezug gesetzt werden, sollten die prinzipiellen Trends der Reaktionsgrößen (Verbesserung bzw. Verschlechterung der thermodynamischen/kinetischen Situation) erkennbar sein. Auch das BCl_3 -System wurde zusätzlich mit DFT berechnet, um das Ausmaß der Abweichungen zu den G3MP2 Rechnungen zu erfassen.

5.1.1 Das Reaktionssystem auf Grundlage des Bortrichlorids

Moleküloptimierung

Die Geometrien der Moleküle wurden mit weniger rechenzeitintensiven Methoden (AM1, HF) und niedrigeren Basissätzen (3-21G) voroptimiert. Erst danach erfolgte die eigentliche Optimierung auf das B3LYP/6-311++G(d,p) Level. Es wurden dafür die im Abschnitt 2.5.4 auf Seite 29 aufgeführten Methoden verwendet. Die so optimierten Strukturen wurden auch als Ausgangspunkt für die G3MP2-Rechnungen verwendet, welche aber im Zuge der Methode auf dem MP2(FULL)/6-31G(d) Level reoptimiert wurden. Aufgrund der sehr rechenintensiven G3MP2-Methode (einige Rechnungen dauerten bis zu drei Monate und benötigten dabei mehr als 10 GB Arbeitsspeicher) konnten einige Rechnungen des Triphenylaminsystems mit den vorhandenen Rechnerkapazitäten nicht durchgeführt werden. Für Ph_3NBCl_3 wurde mit keiner Methode ein energetisches Minimum gefunden. Stattdessen dissoziierte die angenommene Ausgangsgeometrie des Komplexes in Triphenylamin und BCl_3 . Dieser Fakt stützt den experimentellen Befund, wonach BCl_3 mit Ph_3N bei Raumtemperatur keine Addukte bildet [24].

Weil für keine der berechneten Moleküle eine Kristallstruktur bekannt ist¹, anhand derer die Genauigkeit der Geometrieoptimierung abgeschätzt werden kann, soll hier kurz auf die Unterschiede der mit den beiden Methoden erhaltenen Strukturen eingegangen werden.

In Tabelle 5.1 sind Bindungslängen dargestellt, die mit den beiden Methoden erhalten wurden. Für mehrere gleichwertige Bindungen in einem Molekül wurden die Längen gemittelt.

¹mit Ausnahme der gegenwärtig noch nicht publizierten Strukturen von Triethylamin-Bortrichlorid und Triethylamin-Monochloroboran

Tabelle 5.1: Ausgewählte Bindungslängen der auf dem B3LYP/6-311++G(d,p) und MP2(full)/6-31(d) Level optimierten Moleküle. (Alle Angaben in Å.)

	B-N		B-Cl		B-H	
	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2	B3LYP	MP2
BCl ₃	-	-	1,7514	1,7357	-	-
BHCl ₂	-	-	1,7491	1,7324	1,1805	1,1846
BH ₂ Cl	-	-	1,7512	1,7334	1,1846	1,1876
BH ₃	-	-	-	-	1,1897	1,1911
Et ₃ NBCl ₃	1,6899	1,6798	1,8609	1,8315	-	-
Et ₃ NBHCl ₂	1,6693	1,6618	1,8710	1,8386	1,1890	1,1948
Et ₃ NBH ₂ Cl	1,6563	1,6487	1,8975	1,8587	1,1960	1,2011
Et ₃ NBH ₃	1,6658	1,6551	-	-	1,2090	1,2108
Et ₂ PhNBCl ₃	1,7241	1,7043	1,8530	1,8247	-	-
Et ₂ PhNBHCl ₂	1,6975	1,6814	1,8600	1,8299	1,1874	1,1949
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	1,6826	1,6671	1,8800	1,8446	1,1949	1,2003
Et ₂ PhNBH ₃	1,6932	1,6736	-	-	1,2059	1,2087
EtPh ₂ NBCl ₃	1,7538	1,7414	1,8504	1,8254	-	-
EtPh ₂ NBHCl ₂	1,7154	1,6935	1,8591	1,8281	1,1846	1,1921
EtPh ₂ NBH ₂ Cl	1,7074	1,6836	1,8757	1,8408	1,1943	1,2004
EtPh ₂ NBH ₃	1,7080	1,6850	-	-	1,2041	1,2076
Ph ₃ NBCl ₃	-	-	-	-	-	-
Ph ₃ NBHCl ₂	1,8066	1,7504	1,8495	1,8252	1,1839	1,1919
Ph ₃ NBH ₂ Cl	1,7736	1,7287	1,8728	1,8413	1,1905	1,1974
Ph ₃ NBH ₃	1,7665	1,7271	-	-	1,2008	1,2053

Es wurden mit beiden Optimierungsmethoden vergleichbare Ergebnisse erhalten. Für die BN-, BCl- bzw. BH-Bindungen betragen die Unterschiede zwischen beiden Varianten 0,02 Å, 0,03 Å bzw. 0,005 Å. Es ist erkennbar, dass die MP2-Rechnungen kürzere Bindungslängen für B-N und B-Cl lieferten, während die BH-Bindungen im Vergleich zu DFT länger berechnet wurden. Trotz dieser systematischen Abweichungen befinden sich alle Werte im Bereich der üblichen Fehler der Kristallstrukturbestimmung. Da die hier herausgestellten Bindungslängen hauptsächlich von der Acidität des Borans bzw. Basizität des Amins bestimmt werden, geben sie die richtigen Trends hinsichtlich der zu erwartenden Adduktstabilitäten wieder. Bei gleichem Boran nimmt gemäß der steigenden Labilität der Addukte die BN-Bindungslänge von den Triethylaminaddukten zu den Triphenylaminaddukten zu, während sich die BCl- und BH-Bindungen verkürzen. Analog verkürzt sich mit steigendem Hydridgehalt am Bor die BN-Bindung während die BCl- und BH-Bindungslängen zunehmen.

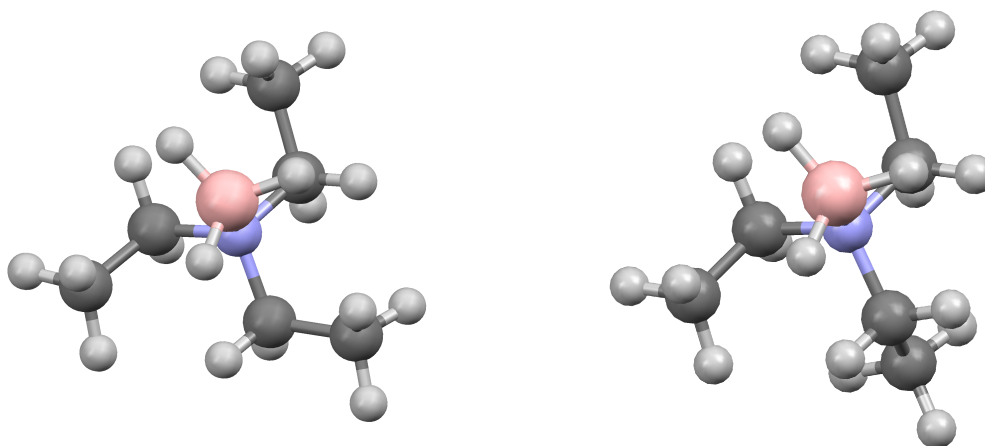


Abbildung 5.1: Zwei Konformere des Triethylamin-Borans

Aufgrund der Beweglichkeit der Substituenten waren bei den meisten Verbindungen mehrere energetische Minima möglich. Insbesondere bei Verbindungen mit mehr als einer Ethylgruppe wurden verschiedene Konformere erhalten. Für die Berechnungen der Reaktions- und Aktivierungsenergien wurden die Konformere mit der niedrigsten Energie verwendet. In einigen Fällen besitzen deswegen die Addukte auf der Produktseite eine andere Konformation als auf der Eduktseite. Um eine Abschätzung durchführen zu können, welchen energetischen Einfluss dies auf die Reaktionsgrößen besitzt, wurden mit der G3MP2-Methode die Energien der beiden am häufigsten auftretenden Konformere (Abbildung 5.1) von Triethylamin-Boran und Triethylamin-Bortrichlorid berechnet.

Die Rechnungen ergaben, dass bei Triethylamin-Boran der Konformertyp 2 energetisch um 1,05 kJ/mol niedriger liegt, während bei Triethylamin-Bortrichlorid das Konformer 1 eine um 0,54 kJ/mol niedrigere Energie besitzt. Beide Werte sind klein im Vergleich zu den im Abschnitt Thermodynamik S. 66 berechneten Reaktionsgrößen und sollten daher in den thermodynamischen Betrachtungen vernachlässigbar sein.

IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden auf dem B3LYP/6-311++G(d,p) Level berechnet. Die Bandenlagen der Spektren weisen in der Regel einen systematischen Fehler auf, welcher sowohl von der verwendeten Methode als auch vom verwendeten Basissatz abhängig ist. In der Literatur werden deswegen in Abhängigkeit von Methode und Basissatz verschiedene Scalingfaktoren f verwendet [146],[147],[148]. Die berechnete Wellenzahl eines Bandenmaximums multipliziert mit dem Scalingfaktor ergibt die reale Bandenlage.

$$\nu_{\text{real}} = f \cdot \nu_{\text{berechnet}}$$

Eine genauere Variante stellt die Verwendung von Korrekturfunktionen anstelle eines Scalingfaktors dar. Hierbei wird im Besonderen dem Effekt Rechnung getragen, dass mit zunehmenden Wellenzahlen die Abweichung vom Realwert immer größer wird. So kann bei unskalierten C-H Streckschwingungen der Fehler selbst auf dem B3LYP/6-311++G(d,p) Niveau mehr als 100 cm^{-1} betragen. In dieser Arbeit wurde die Funktion

$$\nu_{\text{real}} = (1,0087 - \nu_{\text{berechnet}} \cdot 0,0000163) \cdot \nu_{\text{berechnet}}$$

verwendet, welche in [149] für B3LYP Berechnungen mit dem Basissatz 6-311+G** mittels Korrelationsrechnungen ermittelt wurde. Dieser funktionelle Zusammenhang führt aber auch bei B3LYP 6-311++G** zu sehr guten Ergebnissen.

In Abbildung 5.2 auf Seite 53 sind die berechneten Spektren im Vergleich zu den gemessenen der Reihe Et_3NBCl_3 bis Et_3NBH_3 dargestellt. Die für jeden Addukttyp markanten B-H Streckschwingungen sowie die Moden, welche anteilig zu B-Cl und B-N Streckschwingungen gehören, sind entsprechend gekennzeichnet. Analoge Abbildungen zu den anderen Addukten sind im Anhang auf Seite 200 ff. aufgelistet.

Man erkennt die sehr gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und gemessenen Spektren. Die größten Abweichungen besitzen die Schwingungen polarer Gruppen (B-H, B-Cl), was auf Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülen zu-

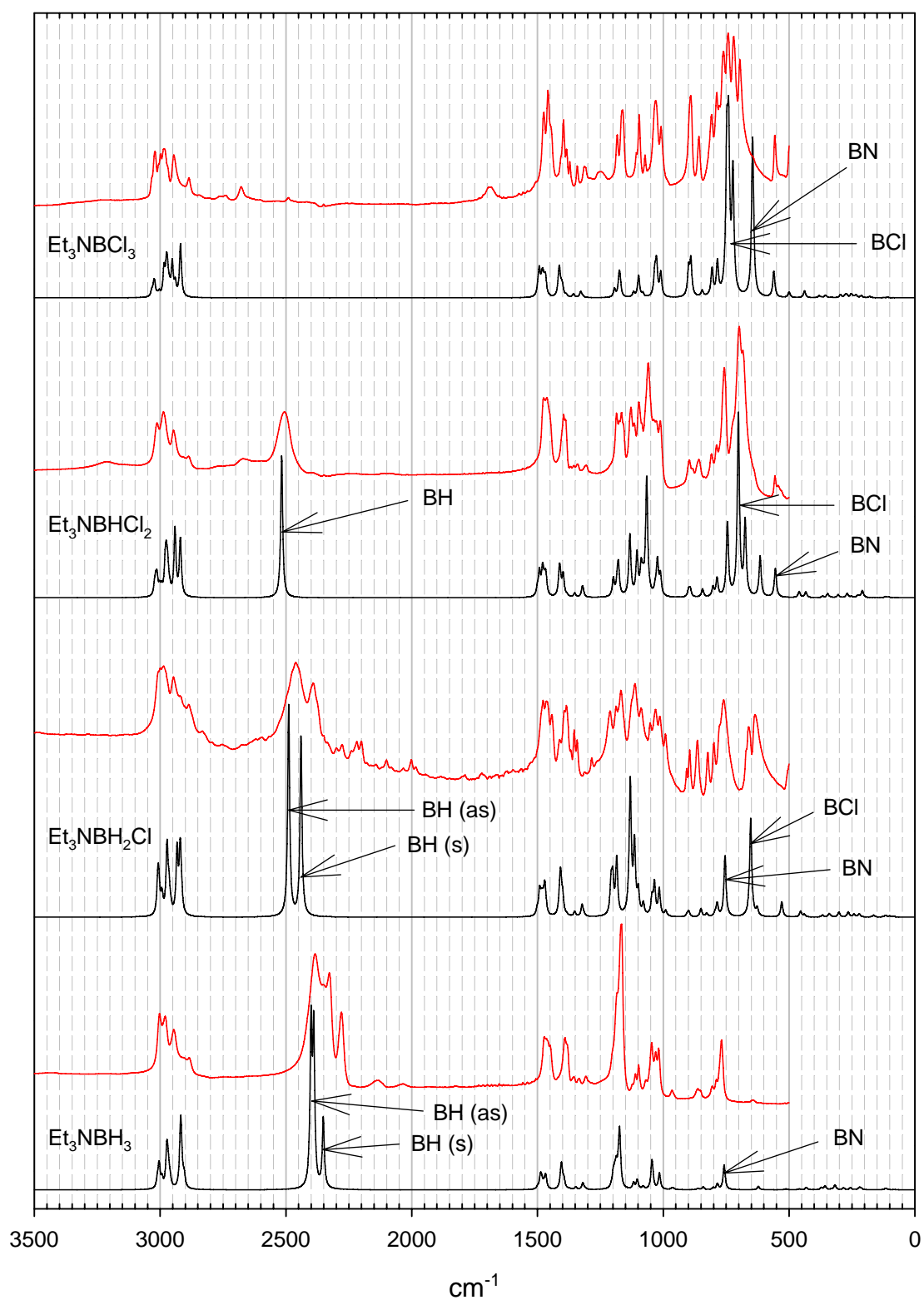


Abbildung 5.2: IR-Spektren der Boranaddukte des Triethylamins (rot: gemessen, schwarz: berechnet)

5 Ergebnisse

rückzuführen ist. Weil diese Berechnungen unter der Annahme eines idealen Gases durchgeführt wurden, werden derartige Effekte nicht mit erfasst.

Die gemessenen Spektren erscheinen etwas verbreitert, was im Falle von Feststoffen auf Packungseffekte und im Falle von Flüssigkeiten auf Konformationsumwandlungen zurückzuführen ist. Besonders deutlich wird dies an den B-H Streckschwingungen, welche sich im Bereich $2200\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$ befinden. Abbildung 5.3 zeigt zwei Konformere des N,N-Diethylanilin-Borans und ihre berechneten B-H Streckschwingungen. Es ist erkennbar, dass in der gemessenen Probe Anteile beider Konformere enthalten sind.

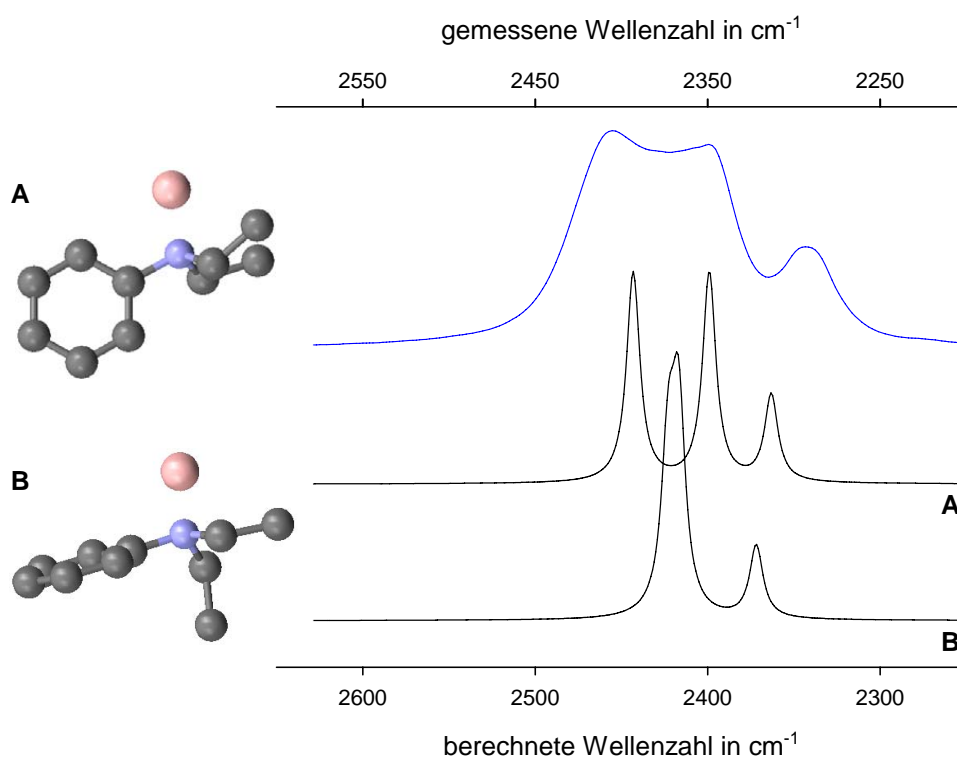


Abbildung 5.3: Aufspaltungsmuster der B-H Banden von N,N-Diethylanilin-Boran im IR-Spektrum. (blau: gemessen, schwarz: für zwei Konformere A und B berechnet) Wasserstoffe wurden aus Übersichtlichkeitsgründen vernachlässigt.

In Tabelle 5.2 sind die berechneten B-H, B-Cl und B-N Streckschwingungen der Addukte aufgeführt und den gemessenen Banden der isolierbaren Addukte zugeordnet. (Bei den mit * gekennzeichneten Banden ist die Zuordnung nicht eindeutig.) Es

ist ersichtlich, dass sich die Lage der B-H Streckschwingungen mit steigendem Hydridgehalt und Basenstärke des Amins zu niedrigeren Wellenzahlen verschiebt, was ein Indiz für eine der Abnahme der Stabilität der jeweiligen Bindung ist. Bei den B-N und B-Cl Schwingungen ist kein Trend erkennbar, da hier zu oft verschiedene Schwingungsmoden überlagert sind, deren Art vom Amin abhängig ist.

Tabelle 5.2: B-H, B-Cl und B-N Streckschwingungen der Addukte in cm^{-1}

	B-H streck		B-Cl streck		B-N streck	
	exp	calc	exp	calc	exp	calc
Et ₃ NBCl ₃	-	-	720 vs 742 vs 761 vs	723 vs 740 vs 747 vs	696 s*	647 vs
Et ₃ NBHCl ₂	2506 vs	2517 vs	684 sh 698 vs	674 m (s) 701 vs (as)	556 w	554 w
Et ₃ NBH ₂ Cl	2391 vs 2461 vs	2440 vs (s) 2489 vs (as)	635 s	653 vs	760 s	755 m
Et ₃ NBH ₃	2280 m 2327 vs 2384 vs	2352 s (s) 2390 vs (as) 2401 vs (as)	-	-	768 m	758 m
Et ₂ PhNBCl ₃	-	-	698 s 733 s	732 vs 754 vs	602 m*	562 vs
Et ₂ PhNBHCl ₂	2514 s br	2528 vs	696 vs 645 sh	710 vs 726 m	536 s 644 m	523 m 654 m
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	2395 m 2455 s	2452 vs (s) 2497 vs (as)	640 m	652 m	534 m*	533 m
Et ₂ PhNBH ₃ (Konf. 1)	2293 m 2350 vs 2405 vs	2372 s (s) 2417 vs (as) 2423 vs (as)	-	-	571 w 654 vw 754 m	523 w 655 w 729 w
Et ₂ PhNBH ₃ (Konf. 2)	2293 m 2350 vs 2405 vs	2363 s (s) 2399 vs (as) 2443 vs (as)	-	-	571 w 654 vw 754 w	563 w 648 w 758 w
EtPh ₂ NBCl ₃	-	-	- - -	732 sh 444 vs 756 vs	- - - - -	202 vw 216 vw 356 w 541 vs 558 m 655 vw
EtPh ₂ NBHCl ₂	-	2546 vs	- - - -	618 w 662 m 719 vw (s) 678 vs (as)	- - - -	524 296 462 562

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

5 Ergebnisse

	B-H streck		B-Cl streck		B-N streck	
	exp	calc	exp	calc	exp	calc
EtPh ₂ NBH ₂ Cl	-	2451 vs (s)	-	662 m	-	662
	-	2506 vs (as)	-	676 w	-	428 w
EtPh ₂ NBH ₃	-	2381 s (s)	-	-	-	527 m
	-	2426 vs (as)			-	662 m
	-	2434 vs (as)			-	516 m
					-	618 w
					-	666 vw
Ph ₃ NBHCl ₂	-	2552 vs	-	618 m (s)	-	738 vw
			-	659 vw (s)	-	173 vw
			-	680 vw (s)	-	406 s
			-	722 vs (as)	-	487 m
Ph ₃ NBH ₂ Cl	-	2473 vs (s)	-	527 w	-	382 m
	-	2537 vs (as)	-	622 sh	-	494 m
			-	633 m	-	807 s
			-	662 w		
Ph ₃ NBH ₃	-	2396 m (s)	-	-	-	357 vw
	-	2453 vs (as)			-	503 w
	-	2454 vs (as)			-	675 vw
					-	729 vw
					-	804 m

NMR-Verschiebungen

Bei den verschiedenen Synthesen und Hydrierungsansätzen traten oft unerwünschte Nebenreaktionen auf, die eine eindeutige Zuordnung der Signale im NMR erschwerten. In der Literatur ließen sich fast keine verwendbaren NMR-Daten von Amin-Boran/Halogenboran-Addukten finden. Deswegen lag es nahe, deren chemische Verschiebungen zu berechnen, um die Spektren besser interpretieren zu können. In Gaussian 03 sind mehrere Methoden implementiert, mit der die magnetische Abschirmung berechnet werden kann. In der Literatur wurden derartige NMR-Berechnungen häufig mit der GIAO-Methode (Siehe Theorieteil auf Seite 35) durchgeführt, welche bei vielen organischen Verbindungen gute Ergebnisse in vertretba-

rem Zeitaufwand lieferte [115],[150]. Auch in dieser Arbeit wurde die GIAO-Methode verwendet.

Da in der Literatur bis auf wenige Ausnahmen keine derartigen Berechnungen für BN-Addukte durchgeführt wurden und somit keine relevanten Daten hinsichtlich der Genauigkeit der Ergebnisse erhalten werden konnten, wurden die chemischen Verschiebungen auf mehrere Arten berechnet. Hierbei zeigte sich, dass MP2 und noch höher korrelierte Methoden eine zu hohe Rechenkapazität benötigen, so dass die NMR-Berechnungen auf dem B3LYP-Niveau durchgeführt wurden. Die verwendeten Basissätze waren 6-31G und 6-311G, die mit diffusen Funktionen und Polarisationsfunktionen für alle Atome kombiniert wurden.

Anfangs wurden auch Berechnungen „in Lösung“ durchgeführt. Das Lösungsmittel wurde dazu mit dem PCM (Polarized Continuum Model) [151],[152],[153],[154] beschrieben. Weil die Ergebnisse aber nur minimale Unterschiede zur herkömmlichen Rechnung als „ideales Gas“ aufwiesen, wurde diese Methode nicht weiter verfolgt und sich ausschließlich auf die (isotrope) magnetische Abschirmung des isolierten Moleküls konzentriert.

Da sich die chemische Verschiebung aus der Differenz zu einem geeigneten Referenzmolekül nach der Näherungsgleichung

$$\delta \text{ (in ppm)} = \frac{\nu_{\text{Probe}} - \nu_{\text{Referenz}}}{\text{Messfrequenz}} \cdot 10^6$$

berechnen lässt, würde ein direkter Vergleich der chemischen Verschiebungen die Eigenheiten der jeweiligen Basissatzkombination verfälschen. Daher soll für einen Vergleich zuerst auf die absolute (isotrope) Abschirmung der Addukte eingegangen werden. Diese sind im Anhang auf Seite 221 ff. aufgelistet.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit Ausnahme der ^1H -Berechnungen, die 6-31G Basis höhere Werte für die Abschirmung lieferte, als die 6-311G Basis. Bei ^{11}B beträgt der Unterschied etwa 3–8 ppm, wobei die Abschirmungen der BCl_3 -Addukte am besten übereinstimmen und mit steigendem Wasserstoffgehalt am Bor immer größere Dif-

ferenzen aufweisen. Die Unterschiede im ^{13}C betragen bei Alkylgruppen 6–12 ppm und am Aromaten 15–20 ppm, wobei die ipso-Kohlenstoffe die größten Abweichungen zeigten.

Bei ^1H wurden in Abhängigkeit der Kombination mit diffusen Funktionen und Polarisationsfunktionen unterschiedliche Trends erhalten. Bei Abwesenheit beider lieferten die Berechnungen auf der 6-31G und 6-311G Basis fast identische Werte (ca. 0,001 ppm Unterschied). Waren zusätzliche Funktionen enthalten, ergab 6-311G die größere Abschirmung. Den stärkeren Einfluss hatten die Polarisationsfunktionen, welche eine Erhöhung der Abschirmung um 0,2 ppm bewirkten. Eine Sonderstellung nimmt der am Bor befindliche Wasserstoff ein, der keinen basissatzabhängigen Trend zeigte, sondern unregelmäßige von -0,3 ppm bis 1 ppm abweichende Werte lieferte.

Vergleicht man die Werte in Abhängigkeit der verwendeten zusätzlichen Funktionen innerhalb einer 6-31G bzw. 6-311G Basis, wird deutlich, dass die Verwendung von Polarisationsfunktionen eine geringere Abschirmung liefert. Bei ^1H betrug die Abnahme etwa 1 ppm, bei ^{13}C etwa 5 ppm (Ausnahme: ipso-Kohlenstoffe: ca. 8 ppm) und bei ^{11}B etwa 2–4 ppm.

Die Verwendung diffuser Funktionen hat in den meisten Fällen ebenfalls eine Abnahme in der Abschirmung zur Folge, die aber nicht so stark ausgeprägt ist, wie bei den Polarisationsfunktionen. Bei ^1H beträgt sie nur etwa 0,1–0,2 ppm und bei ^{13}C liegt sie meist zwischen 0,7 und 2 ppm. Auch bei ^{11}B wurde, mit Ausnahme der BCl_3 -Addukte, eine Verringerung der Abschirmung um 1 ppm errechnet.

Aus den Differenzen der Abschirmungen der Addukte und dem jeweiligen Referenzmolekül wurden die chemischen Verschiebungen berechnet. Bei gleichartigen Kernen (z. B. die drei Wasserstoffe einer Methylgruppe) wurden die Werte gemittelt. Alle chemischen Verschiebungen sind zusammen mit den experimentell ermittelten Werten im Anhang auf Seite 221 ff. tabellarisch dargestellt. Die BN-Addukte von Triphenylamin und N-Ethyldiphenylamin konnten experimentell nicht nachgewiesen werden, weshalb deren berechnete Spektren nur zu Vergleichszwecken mit den

anderen berechneten Spektren dienen können.

Im Folgenden werden die allgemeinen Trends betrachtet, die unabhängig von der verwendeten Basis auftraten. Anschließend wird auf die Unterschiede innerhalb der verwendeten Basissätze eingegangen.

Die ^{11}B -Verschiebungen der Addukte sind im Wesentlichen von den Elektronegativitäten der Substituenten am Bor abhängig. Dies wurde sowohl anhand der experimentellen Befunde (Siehe Abschnitt 5.2.1) als auch anhand der Berechnungen bestätigt. Die BCl_3 -Addukte erscheinen im Spektrum bei etwa 10 ppm, und mit steigendem Wasserstoffgehalt am Bor wird das Signal aufgrund der weniger elektronenziehenden Eigenschaften des Wasserstoffs im Vergleich zu Chlor schrittweise 5–7 ppm in Richtung Hochfeld verschoben. Einen analogen, aber weniger ausgeprägten Einfluss besitzt auch die Basenstärke des koordiniertenamins. Aufgrund der besseren Donoreigenschaften des Stickstoffs erscheinen die ^{11}B -Signale der Triethylamin-Addukte im Vergleich zu den entsprechenden Diethylanilin-Addukten leicht hochfeldverschoben. Auch die Berechnungen geben diesen Trend richtig wieder.

Das ^1H -Spektrum der hier verwendeten Addukte lässt sich grob in drei Regionen aufteilen: den Aromatenbereich (>6 ppm), den Methylengruppenbereich (2–4 ppm) und den Methylgruppenbereich (<2 ppm). Die Signallage der Boranwasserstoffe variiert, ist aber hauptsächlich im Methylenbereich vertreten. Im ^1H -Spektrum lässt sich gut zwischen freiem Amin und einem BN-Addukt unterscheiden, wenn man die Lage der Methylen-, der ortho- und der para-Wasserstoffe betrachtet: Im Addukt benötigt der Stickstoff sein freies Elektronenpaar für die BN-Bindung, was eine Tieffeldverschiebung der erwähnten Signale zur Folge hat. Bei Methylenwasserstoffen beträgt diese Verschiebung mindestens 0,3 ppm, und bei den Arylwasserstoffen aufgrund der im Addukt nicht mehr möglichen Resonanzstrukturen mehr als 0,6 ppm. Dadurch grenzen sich insbesondere die Signale der Arylwasserstoffe des Adduktes deutlich von denen desamins ab.

Die unterschiedlichen Basenstärken der einzelnen Amine äußern sich im ^1H -Spek-

trum besonders in den zunehmenden Tieffeldverschiebungen der BH-Signale mit schwächer werdendem Amin. Die Abschirmung der am Bor befindlichen Wasserstoffe nimmt vom Triethylamin zum Triphenylamin um ca. 1,5 ppm ab, was darauf zurückzuführen ist, dass der (hydridische) Wasserstoff das benachbarte Bor immer mehr mit Elektronen absättigen muss, je schwächer das Amin wird.

Auch das am Bor befindliche Wasserstoff/Chlor-Verhältnis hat Auswirkungen auf die ^1H -Verschiebungen. Der größte Effekt tritt bei den direkt am Bor gebundenen Wasserstoffatomen auf. Weil diese als Elektronendonoren für das Bor fungieren, hat eine Abnahme der Wasserstoffanzahl am Bor eine Tieffeldverschiebung zur Folge, da dem Bor nun weniger Elektronendonoren zur Verfügung stehen bzw. das substituierte Chlor seinerseits elektronenziehend ist. Dieser Trend, der experimentell eine Verschiebung um -2 ppm von BHCl_2 zu BH_3 zur Folge hat, wurde rechnerisch mit nur -1,5 ppm zu gering ermittelt. Auch auf die Methylengruppen hat das H/Cl-Verhältnis Auswirkungen. Von BCl_3 zu BH_3 wurde eine Hochfeldverschiebung um etwa 1 ppm gemessen, was von den Berechnungen mit nur ca. 0,3 ppm wieder als zu gering eingeschätzt wurde.

Das ^{13}C -Spektrum lässt sich in den Methylbereich (<20 ppm), den Methylenbereich (40–70 ppm) und den Aromatenbereich (>100 ppm) gliedern, wobei die ipso-Kohlenstoffe oberhalb von 140 ppm auftreten und die übrigen Arylkohlenstoffe darunter.

Im ^{13}C -Spektrum sind die Signale meist nicht eindeutig einem Amin oder Addukt zuordbar. Die Methylenkohlenstoffe besitzen im Addukt eine 6–7 ppm (berechnet 5–15 ppm) höhere chemische Verschiebung, aber es gibt keine klare Abgrenzung zwischen Amin und Addukt. Analoges gilt für die ortho- und para-Kohlenstoffe, welche im Addukt gegenüber dem Amin 10 ppm tieffeldverschoben (berechnet: ortho-C 3–8 ppm, para-C 5–10 ppm) sind. Alle anderen Kohlenstoffe zeigen noch geringere Änderungen.

Auch eine Veränderung der Basenstärke des Amins hat nur geringe Auswirkungen, die teilweise im Bereich des Messfehlers liegen. Laut Berechnungen nehmen in den

Addukten die chemischen Verschiebungen für die ipso- (1–6 ppm), ortho- (1–3 ppm) und para- (0,6 ppm) Kohlenstoffe zu, wenn eine Ethylgruppe des Amins durch eine Phenylgruppe ersetzt wird. Experimentell ist dieser Befund aber nicht nachprüfbar, da für die Amine mit mehr als einem Arylrest keine Addukte isoliert werden konnten.

Betrachtet man die Auswirkungen des Bor/Chlor-Verhältnisses auf die chemische Verschiebung, sind leichte Trends erkennbar, wobei die BH_3 -Addukte abweichen. Möglicherweise sind die vom Trend abweichenden optimierten Bindungslängen der BH_3 -Addukte für diese Anomalie mitverantwortlich (siehe Abschnitt 5.1.1 auf Seite 49). Die Signale der Methyl- und Methylengruppen zeigen von BCl_3 zu BH_2Cl eine Hochfeldverschiebung von insgesamt 2–4 ppm. Rechnerisch nicht bestätigt werden konnten die gemessene Hochfeldverschiebung der ipso-Kohlenstoffe und die Tieffeldverschiebung der para-Kohlenstoffe von BCl_3 zu BH_2Cl um 3 ppm.

Die Unterschiede der chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit der verwendeten Basis sind in den Abbildungen 5.4, 5.5 und 5.6 dargestellt. Es sind die experimentell ermittelten chemischen Verschiebungen für ^{11}B , ^1H und ^{13}C gegen die berechneten aufgetragen. Die Breite der Diagonale gibt dabei die auf eigenen Erfahrungen basierten Messunsicherheiten für den jeweiligen Kern wieder (^{11}B : ± 2 ppm, ^{13}C : $\pm 0,8$ ppm, ^1H (außer BH): $\pm 0,05$ ppm).

Vergleicht man die acht ^{11}B -Diagramme miteinander, erkennt man eine ähnliche Anordnung der Datenpunkte, unabhängig vom verwendeten Basissatz - lediglich die Lage relativ zur Diagonalen verändert sich. Die größeren Änderungen treten dabei in den Diagrammen auf Grundlage der 6-311G Basis auf. Mit der Verwendung von Polarisationsfunktionen wurden im Allgemeinen geringere Abschirmungen erhalten. Dies hat zur Folge, dass je nachdem, ob diese verwendet wurden oder nicht, entweder die chloridreichen Addukte genauer beschrieben wurden oder die chloridarmen. Die Auswirkungen der diffusen Funktionen waren hingegen vernachlässigbar klein. Wird die Messungenauigkeit der chemischen Verschiebung von ± 2 ppm mit einbezogen, wird ersichtlich, dass bei den Rechnungen auf Grundlage der 6-311G Basis etwa 50 %

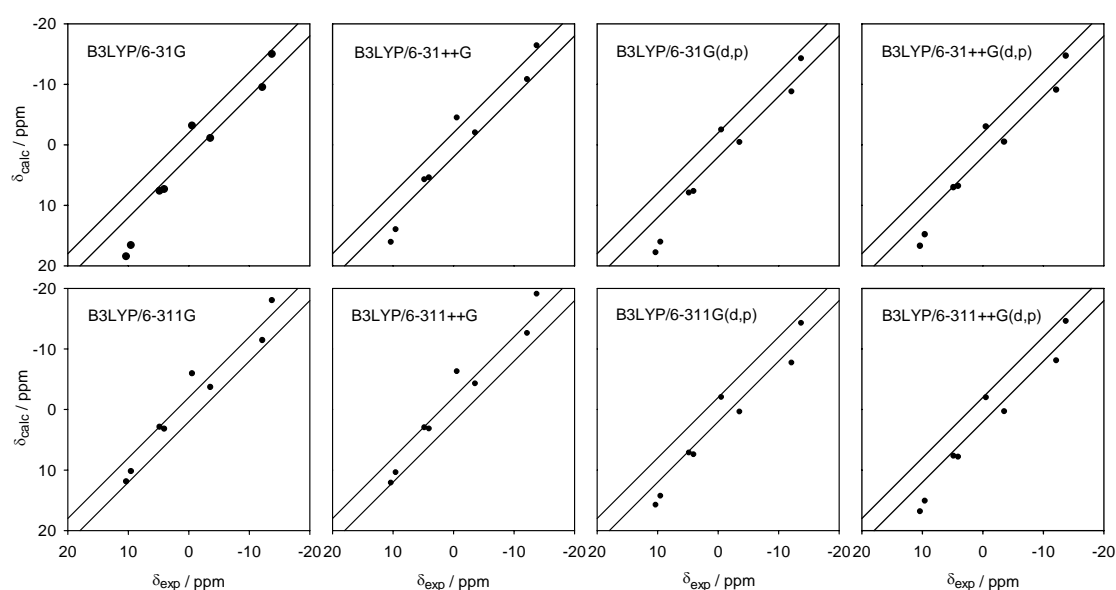


Abbildung 5.4: Korrelationsdiagramme für die berechneten ^{11}B -Verschiebungen

der Werte innerhalb dieses Bereichs liegen; mit der 6-31G Basis liegt der Prozentsatz niedriger. Die Spanne der Abweichungen der übrigen berechneten Verschiebungen von den gemessenen beträgt -5 bis +6 ppm mit der 6-31G Basis bzw. -4 bis +8 ppm mit der 6-311G Basis. Eine ungefähre Einordnung der Art der Borverbindung im Spektrum konnte somit erfolgen, aber eine exakte Zuordnung der Signale in Gegenwart mehrerer chemisch ähnlicher Verbindungen war auf Grundlage dieser Rechenmethode nicht möglich.

Die acht Korrelationsdiagramme für die ^1H -Verschiebungen in Abbildung 5.5 zeigen, dass die 6-31G und die 6-311G Rechnungen nahezu identische Ergebnisse lieferten. Eine systematische Verbesserung aufgrund der größeren verwendeten Basis ist nicht zu erkennen. Am besten wurde die Lage der Methylgruppensignale errechnet. Unabhängig von der verwendeten Basis liegen etwas mehr als 40 % der Werte innerhalb der Messungenauigkeit. Die übrigen Werte schwanken von +0,2 bis -0,2 ppm. Diese beiden Werte wurden von Triethylamin (+0,2 ppm) und seinem BCl_3 -Addukt (-0,2 ppm) erreicht.

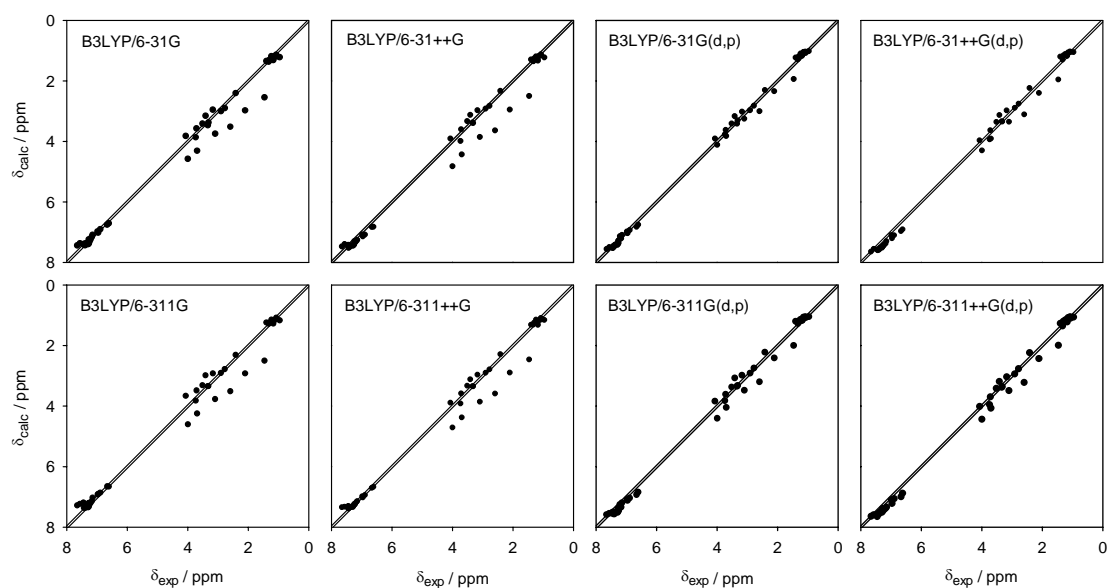


Abbildung 5.5: Korrelationsdiagramme für die berechneten ^1H -Verschiebungen

Die Methylenwasserstoffe weisen von den CH-Wasserstoffen die größte Streuung auf. Die Werte variieren von $-0,4$ bis $+0,2$ ppm. Die Verwendung von diffusen und Polarisationsfunktionen verringern die Streuung etwas, aber 70 % der Werte liegen immer noch außerhalb der Messungenauigkeit. Dabei besteht die Tendenz, dass die CH_2 -Verschiebungen umso schlechter übereinstimmen, je mehr Chloratome das Molekül enthält.

Bei den Arylwasserstoffen fallen zwei Dinge auf: zum einen wurde die Abschirmung der ortho-Wasserstoffe im Vergleich zu den anderen als zu stark errechnet, und zum anderen existiert für jede der Rechenmethoden ein konstanter systematischer Fehler, der sich in einer Parallelverschiebung der Werte zur Diagonalen äußert. Offenbar führt die sp^2 -Hybridisation des benachbarten Kohlenstoffs zu Fehlern in der Berechnung der Abschirmung, die durch die Wahl von TMS als Standard nicht korrigiert werden können. Deswegen wurde für die Arylwasserstoffe Benzol anstelle von TMS als Referenz verwendet und die Verschiebung der aromatischen Wasserstoffe neu berechnet, was auch zu einem geringeren Fehler führte. Mit Benzol liegen 45 % der errechneten Werte innerhalb der Messungenauigkeit (mit TMS nur 33 %). Vernachlässigt man die ortho-Wasserstoffe, erhöht sich die Quote auf 56 %. Die außerhalb

der Messungenauigkeit liegenden Werte weisen einen Fehler von -0,15 bis +0,15 ppm (bzw. -0,35 bis +0,18 ppm für die ortho-Wasserstoffe) auf.

Die chemische Verschiebung aller am Bor gebundenen Wasserstoffatome wird ausnahmslos zu hoch errechnet. Werden keine Polarisationsfunktionen verwendet, betragen die Abweichungen bis zu 1 ppm. Bei Rechnungen mit Polarisationsfunktionen verringert sich der Fehler um etwa 0,5 ppm, aber die Werte befinden sich immer noch außerhalb der Messunsicherheit (für BH-Wasserstoffe etwa 0,1 ppm aufgrund der verbreiterten Signale). Ein Großteil dieses Fehlers ist ähnlich wie bei den Arylwasserstoffen systematischer Natur, weil die verwendeten Referenzmoleküle TMS und Benzol die Fehler beim Berechnen der Verschiebung der am Bor befindlichen Wasserstoffe nicht adäquat ausgleichen können.

Im Gegensatz zu ^1H zeigen die ^{13}C -Daten (Abbildung 5.6) wesentlich größere Unterschiede zwischen den 6-31G und den 6-311G basierten Ergebnissen als zwischen den verschiedenen Kombinationen mit diffusen und Polarisationsfunktionen. Dies wird besonders im Aromatenbereich deutlich, wo die Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen Verschiebungen größer sind. Während die mit 6-31G erhaltenen Werte leicht hochfeldverschoben sind und um +5 bis -9 ppm streuen, wurden mit den 6-311G Rechnungen Tieffeldverschiebungen von 2–11 ppm erhalten, welche bei den ipso-Kohlenstoffen mit 7–14 ppm besonders stark ausgeprägt ist.

Da die Berechnung der Arylkohlenstoffe eine ähnliche systematische Abweichung ergaben wie die der Arylwasserstoffe, wurde auch hier Benzol als neuer Standard festgelegt und die chemischen Verschiebungen für den Arylbereich neu berechnet. Die Werte stimmen jetzt wesentlich besser überein. Nur bei den ipso- und ortho-Kohlenstoffen gibt es noch größere Abweichungen, bis zu +8 ppm. Dennoch liegen bei allen Methoden etwa 40 % der Werte innerhalb der Messgenauigkeit. Für die meta- und para-Kohlenstoffe beträgt der Wert sogar 68 %.

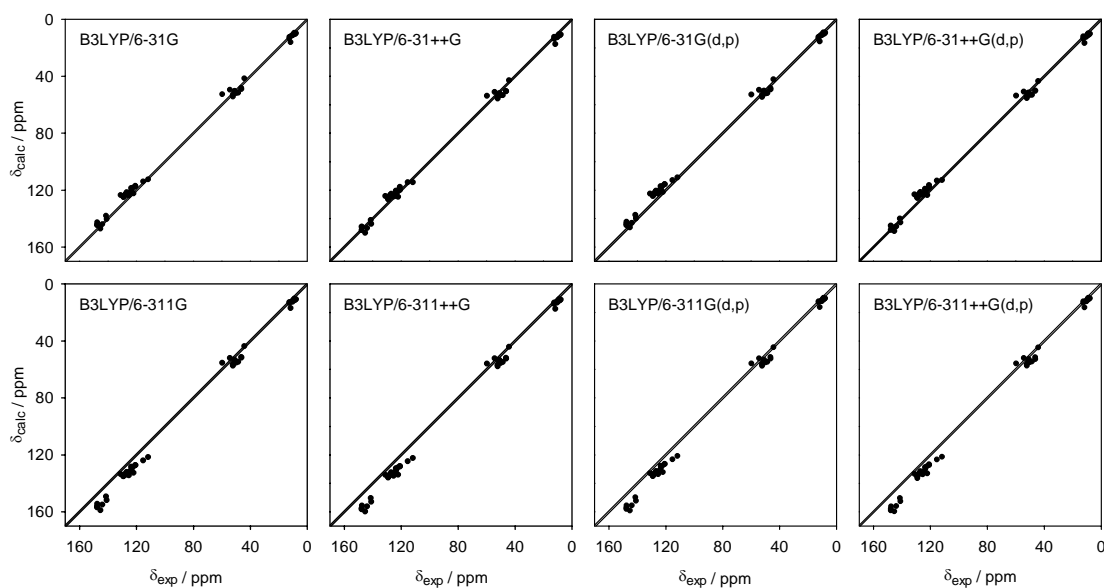


Abbildung 5.6: Korrelationsdiagramme für die berechneten ^{13}C -Verschiebungen

Bei den Alkylkohlenstoffen sind die Unterschiede zwischen 6-31G und 6-311G nicht so stark ausgeprägt. Die Werte schwanken bei beiden zwischen -0,5 und +5 ppm. Für die Methylkohlenstoffe liegen im Mittel knapp 30 % der Werte innerhalb der Messungenauigkeit. Die Abweichungen der ^{13}C -Methylensignale sind mit -7 bis +5 ppm größer als die der Methylgruppen. Eine Vergrößerung des Basissatzes sowie die Kombination mit diffusen und Polarisationsfunktionen ergab keine Verbesserung.

Die Genauigkeit der berechneten Verschiebungen sind in Form von statistischen Parametern in Tabelle 5.3 zusammengefasst. Alle Werte sind auf TMS bzw. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ als Referenz bezogen. Man erkennt anhand der Daten, dass die Genauigkeit des Ergebnisses nicht mit der Größe des verwendeten Basissatzes korreliert. Besonders gut ist dies bei den ^{13}C -Daten ersichtlich, wo die Berechnungen auf der 6-311G Basis durchgängig schlechtere Werte lieferte als die auf der 6-31G Basis.

Die systematischen Abweichungen lassen sich durch die Verwendung eines geeigneten Referenzmoleküls ausschalten, aber die Streuung der Werte lässt sich auf diesem Wege nicht verhindern. Ein Teil der Streuung entsteht durch kleinere Abweichungen in jeder einzelnen berechneten Molekülgeometrie, da die magnetische Abschirmung

5 Ergebnisse

stark von den errechneten Bindungsparametern abhängig ist. Ein weiterer Aspekt ist die Tatsache, dass die NMR-Messungen in Lösung durchgeführt wurden, wo die Moleküle aufgrund ihrer Bewegungsfreiheit Konformationsumwandlungen unterworfen sind. Dies kann Auswirkungen auf die gemessenen chemischen Verschiebungen haben, welche die Berechnungen nicht berücksichtigen können.

Tabelle 5.3: Statistische Zusammenfassung der verwendeten Methoden

	B3LYP/6-31				B3LYP/6-311			
	G	++G	G**	++G**	G	++G	++G**	++G**
¹¹ B-Verschiebungen								
Standardabweichung (ppm)	3,634	3,224	3,154	2,925	2,498	2,707	2,531	2,825
mittlere Abweichung (ppm) ¹	3,743	2,703	3,665	3,228	1,962	2,248	3,240	3,570
max. Abweichung (ppm) ²	8,035	5,647	7,371	6,267	1,464	1,674	5,337	5,458
min. Abweichung (ppm) ²	-2,700	-4,041	-2,043	-2,549	-5,494	-5,422	-1,589	-1,533
korrekte Werte (%) ³	12,500	50,000	12,500	12,500	50,000	75,000	25,000	25,000
¹ H-Verschiebungen								
Standardabweichung (ppm)	0,287	0,305	0,133	0,177	0,313	0,304	0,192	0,181
mittlere Abweichung (ppm) ¹	0,171	0,206	0,098	0,158	0,189	0,170	0,151	0,160
max. Abweichung (ppm) ²	1,073	1,033	0,401	0,505	1,026	0,986	0,595	0,614
min. Abweichung (ppm) ²	-0,269	-0,299	-0,256	-0,291	-0,441	-0,319	-0,350	-0,234
korrekte Werte (%) ³	34,694	24,490	32,653	20,408	36,735	40,816	30,612	24,490
¹³ C-Verschiebungen								
Standardabweichung (ppm)	2,989	3,092	3,277	3,260	3,483	3,681	3,585	3,795
mittlere Abweichung (ppm) ¹	2,807	2,641	3,233	2,862	5,318	5,913	5,041	5,381
max. Abweichung (ppm) ²	4,384	5,710	3,773	4,877	13,452	14,432	13,723	14,302
min. Abweichung (ppm) ²	-7,748	-7,091	-8,782	-8,221	-4,486	-4,014	-4,093	-4,125
korrekte Werte (%) ³	24,000	10,000	14,000	12,000	6,000	4,000	8,000	8,000

¹Die mittlere Abweichung entspricht den Beträgen der Abweichung der berechneten Verschiebung von der gemessenen.

²Die Bezeichnungen max. und min. beziehen sich auf die beiden Werte, die die größte positive bzw. negative Abweichung von der gemessenen Verschiebung besitzen. Alle anderen Werte besitzen geringere Abweichungen.

³Als korrekte Werte werden die Werte angesehen, deren Abweichung vom experimentellen Wert innerhalb dessen Messungenauigkeit liegt.

Thermodynamik

Wie erwähnt, lässt sich die Hydrierung in drei Teilschritte zerlegen, bei denen jeweils ein Mol Wasserstoff gespalten wird und jeder dieser drei Hydrierungsschritte lässt sich wiederum in eine Hydrodehalogenierung und in die HCl-Bindung zerlegen:



Die erste Reaktion wurde mit Gaussian 03 gerechnet, während der zweite Schritt auf Grundlage von Literaturdaten bestimmt wurde.

In Tabelle 5.4 sind die Reaktionsenergien und freie Reaktionsenthalpien aufgelistet, welche für die Hydrodehalogenierungsschritte mit der G3MP2-Methode errechnet wurden.² Die Reaktionsenthalpien entsprechen in dieser Reaktion in guter Näherung den Reaktionsenergien und sind im Anhang auf S. 204 aufgelistet. Zum Vergleich geeignete Literaturdaten waren nur für die basenfreien Reaktion verfügbar. Deren Abweichungen zu den eigenen Berechnungen betragen pro Hydrierungsstufe weniger als 10 kJ/mol.

Tabelle 5.4: G3MP2 Reaktionsenergien und freie Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung mit H₂ bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	BCl ₃ → BHCl ₂		BHCl ₂ → BH ₂ Cl		BH ₂ Cl → BH ₃		Summe	
	$\Delta_R E$	$\Delta_R G$	$\Delta_R E$	$\Delta_R G$	$\Delta_R E$	$\Delta_R G$	$\Delta_R E$	$\Delta_R G$
ohne	69,4	59,1 ^{1,2}	84,7	78,0 ³	93,5	90,5 ⁴	247,6	227,7 ⁵
Et ₃ N	57,1	47,1	75,0	64,9	86,2	77,8	218,2	189,9
Et ₂ PhN	56,1	45,6	74,1	64,8	87,3	79,4	217,4	189,7
EtPh ₂ N	42,1	31,6	74,7	65,8	80,2	71,5	197,0	168,9
Ph ₃ N	-	-	68,7	59,2	78,6	69,7	-	-

¹ $\Delta_R H = 59,5$ kJ/mol, $\Delta_R G = 50,7$ kJ/mol [22]

² $\Delta_R H = 62,7$ kJ/mol, $\Delta_R G = 52,5$ kJ/mol [155]

³ $\Delta_R H = 74,9$ kJ/mol, $\Delta_R G = 68,3$ kJ/mol [155]

⁴ $\Delta_R H = 95,2$ kJ/mol, $\Delta_R G = 92,2$ kJ/mol [155]

⁵ $\Delta_R H = 232,8$ kJ/mol, $\Delta_R G = 213,0$ kJ/mol [155]

Erwartungsgemäß wurden ausschließlich positive Werte erhalten, da für jeden Hydrierungsschritt Wasserstoff heterolytisch gespalten werden muss. Es ist weiterhin erkennbar, dass der Energieaufwand bei jeder Hydrierungsstufe überproportional zunimmt. Dies bedeutet, dass die erste Hydrierungsstufe (von BCl₃ zu BHCl₂) am leichtesten und die dritte Stufe (von BH₂Cl zu BH₃) am schwersten zu realisieren ist. Dieses prinzipielle Verhalten tritt sowohl bei den freien als auch bei den komplexierten Boranen auf. Die variierende Basizität in Abhängigkeit des betrachteten Amins

²Bei allen aufgeführten Werten handelt es sich um Standardreaktionsenthalpien bzw. Standardreaktionsenergien. Im Folgenden wird der „Standard“-Charakter nicht mehr explizit erwähnt.

5 Ergebnisse

zeigt dabei keine signifikanten Veränderungen dieses Trends. Interessant ist jedoch, dass die Gegenwart eines Amins eine energetische Absenkung der Reaktionsgrößen bewirkt. Ohne die Verwendung einer Hilfsbase müssen für die vollständige Reaktion +248 kJ/mol (Δ_{RE}) aufgewendet werden. In Gegenwart von Aminen jedoch, lässt sich auch ohne Einbezug des HCl-Abfangens die Energie bereits um 50 kJ/mol (für EtPh₂N) verringern. Dieser Effekt wird durch die unterschiedlichen Stabilitäten der Komplexe hervorgerufen, welche mit steigender Basizität des Amins und steigendem Hydridgehalt des Borans zunehmen. Dies geht sowohl aus den B-N Bindungslängen (Tabelle 5.1) als auch aus den formalen Bildungsenthalpien der Addukte bzw. dem Verdrängungsvermögen der Borspezies (Tabellen 5.5 und 5.6) hervor.

Tabelle 5.5: G3MP2-Reaktionsgrößen für die fiktive Bildungsreaktion der Addukte aus dem monomeren Boran und dem Amin bei 298 K. (Angaben in kJ/mol)

	$\Delta_{\text{RE}}(0\text{K})$	Δ_{RE}	Δ_{RH}	Δ_{RG}
Et ₃ NBCl ₃	-118,4	-118,1	-120,6	-61,4
Et ₃ NBHCl ₂	-130,0	-130,5	-133,0	-73,5
Et ₃ NBH ₂ Cl	-138,4	-140,2	-142,7	-86,6
Et ₃ NBH ₃	-143,5	-147,5	-150,0	-99,3
Et ₂ PhNBCl ₃	-91,6	-90,6	-93,1	-34,4
Et ₂ PhNBHCl ₂	-104,0	-103,9	-106,4	-48,0
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	-113,0	-114,5	-117,0	-61,3
Et ₂ PhNBH ₃	-117,1	-120,7	-123,2	-72,4
EtPh ₂ NBCl ₃	-53,5	-52,4	-54,9	5,8
EtPh ₂ NBHCl ₂	-80,1	-79,7	-82,2	-21,7
EtPh ₂ NBH ₂ Cl	-88,4	-89,7	-92,2	-33,9
EtPh ₂ NBH ₃	-99,3	-103,0	-105,5	-53,0
Ph ₃ NBCl ₃	-	-	-	-
Ph ₃ NBHCl ₂	-41,1	-40,2	-42,7	17,7
Ph ₃ NBH ₂ Cl	-55,4	-56,3	-58,7	-1,0
Ph ₃ NBH ₃	-67,8	-71,2	-73,6	-21,9

Um einen Vergleich mit dem entsprechenden BBr₃ und BI₃ System durchführen zu können, wurden die Reaktionsgrößen als zweites mittels B3LYP/6-311++G(d,p) bestimmt (Siehe Tabellen 7.24, 7.25 und 7.26 im Anhang S. 204 ff.). Die berechneten G3MP2- und DFT-Reaktionsenergien sind in Abbildung 5.7 veranschaulicht. Die

Tabelle 5.6: G3MP2 Reaktionsgrößen der Verdrängungsreaktion von am Amin (A) gebundenem Boran (B_1) mit freiem Boran (B_2) nach $AB_1 + B_2 \longrightarrow AB_2 + B_1$. (Angaben in kJ/mol)

AB ₁	B ₂ = BCl ₃			B ₂ = BHCl ₂			B ₂ = BH ₂ Cl					
	E(0K)	E	H	G	E(0K)	E	H	G	E(0K)	E	H	G
Et ₃ NBCl ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Et ₃ NBHCl ₂	11,6	12,4	12,4	12,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Et ₃ NBH ₂ Cl	20,0	22,1	22,1	25,1	8,4	9,7	9,7	13,1	-	-	-	-
Et ₃ NBH ₃	25,1	29,4	29,4	37,8	13,4	17,0	17,0	25,8	5,1	7,3	7,3	12,7
Et ₂ PhNBCl ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Et ₂ PhNBHCl ₂	12,4	13,4	13,4	13,6	-	-	-	-	-	-	-	-
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	21,4	23,9	23,9	26,8	9,0	10,6	10,6	13,3	-	-	-	-
Et ₂ PhNBH ₃	25,5	30,2	30,2	37,9	13,1	16,8	16,8	24,4	4,1	6,2	6,2	11,1
EtPh ₂ NBCl ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EtPh ₂ NBHCl ₂	26,6	27,3	27,3	27,5	-	-	-	-	-	-	-	-
EtPh ₂ NBH ₂ Cl	35,0	37,3	37,3	39,7	8,34	10,0	10,0	12,2	-	-	-	-
EtPh ₂ NBH ₃	45,8	50,6	50,6	58,8	19,2	23,3	23,3	31,3	10,9	13,3	13,3	19,1
Ph ₃ NBCl ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ph ₃ NBHCl ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ph ₃ NBH ₂ Cl	-	-	-	-	14,4	16,0	16,0	18,8	-	-	-	-
Ph ₃ NBH ₃	-	-	-	-	26,8	30,9	30,9	39,6	12,4	14,9	14,9	20,8

5 Ergebnisse

Werte auf Basis des Triphenylamins wurden aufgrund des nicht vorhandenen BCl_3 -Adduktes vernachlässigt.

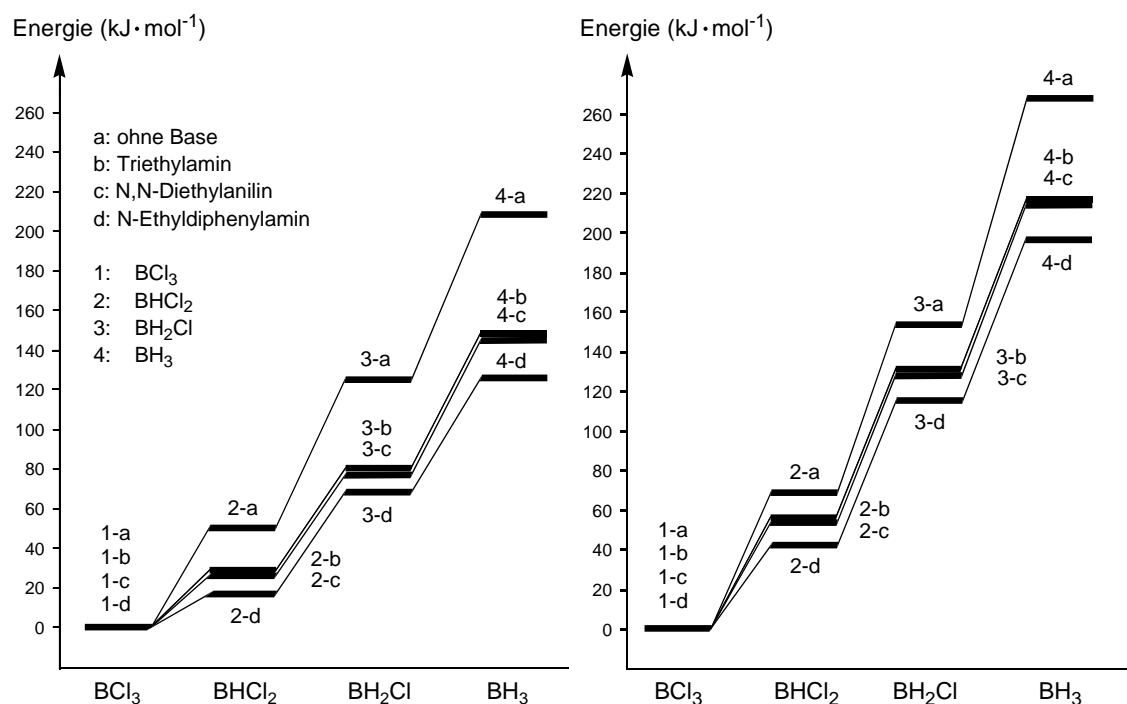


Abbildung 5.7: Berechnete Reaktionsenergien der Teilstufen der Hydrodehalogenierung von BCl_3 (DFT links und G3MP2 rechts)

Erwartungsgemäß unterscheiden sich die Werte, die mit DFT und G3MP2 erhalten wurden, beträchtlich. G3MP2 liefert etwa 20 kJ/mol höhere Reaktionsenergien pro Hydrierungsschritt. Für die Gesamtreaktion ergibt sich somit ein Unterschied von etwa 70 kJ/mol . Dennoch geben die DFT Rechnungen die mit G3MP2 erhaltenen Trends richtig wieder.

Ebenfalls auf dem B3LYP/6-311++G(d,p) Niveau wurden Frequenzrechnungen bei verschiedenen Temperaturen bis zu 373 K durchgeführt, um deren Einfluss auf die Reaktionsgrößen zu erfassen. Eine weitere Erhöhung der Temperatur war experimentell aufgrund von zu erwartenden Nebenreaktion nicht von Interesse. Abbildung 5.8 zeigt die Reaktionsenthalpien und freien Reaktionsenthalpien der Gesamtreaktion (d. h. die Werte der drei Hydrierungsschritte wurden addiert) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die dazugehörigen Zahlenwerte befinden sich im Anhang ab

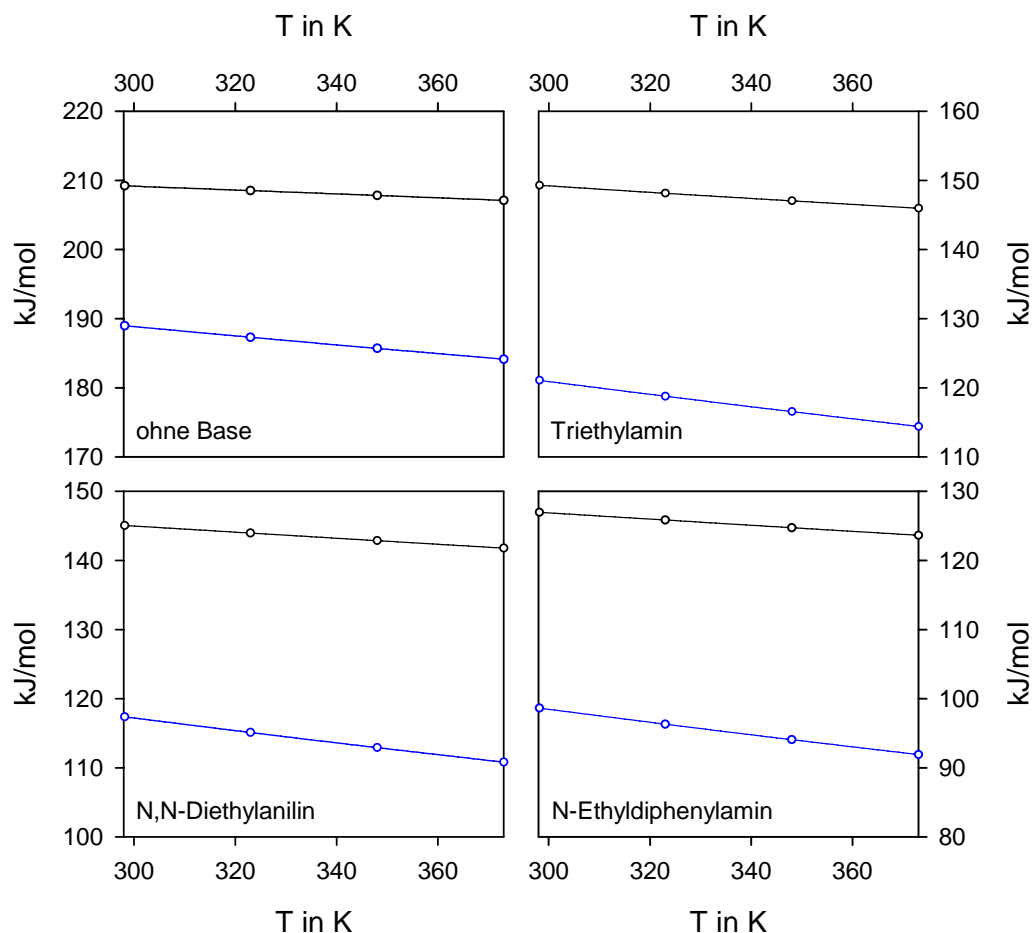


Abbildung 5.8: Temperaturabhängigkeit der Reaktionsenthalpien (schwarz) und freien Reaktionsenthalpien (blau) der Gesamthydrodehalogenierung in Abhängigkeit des verwendeten Amins

Seite 205. Die Reaktionsenergien zeigen bei Erhöhung der Temperatur von 298 K auf 373 K einen schwachen Abfall um etwa 5–10 kJ/mol. In Gegenwart von Aminen ist der Effekt etwas stärker, hat aber nur geringen Einfluss auf die Thermodynamik der Hydrodehalogenierung.

Zusammenfassend lässt sich zu den thermodynamischen Berechnungen sagen, dass sowohl die Gegenwart eines Amins als auch die Erhöhung der Temperatur die Hydrodehalogenierung leicht begünstigen. Es ist aber auch ersichtlich, dass die thermodynamische Triebkraft der Hydrierung nach wie vor die Entfernung von freier HCl aus dem Reaktionssystem sein muss.

Übergangszustände

Da eine möglichst hohe Hydriergeschwindigkeit von besonderem Interesse ist, wurden Übergangszustandsrechnungen durchgeführt, um die Aktivierungsbarrieren der Hydrierung zu bestimmen. Von den beiden Teilreaktionen Hydrodehalogenierung und Hydrochloridbindung sollte erstere die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion sein. Deswegen wurde in den Übergangszustandsrechnungen der Fokus auf diese Reaktion gelegt.

Prinzipiell erscheinen mehrere Varianten möglich, wie die Hydrodehalogenierung ablaufen kann. So ist neben einem konzertiertem Ablauf (Abbildung 5.9) auch ein Mechanismus mit einer vorgelagerten Dissoziation der B-N oder B-Cl Bindung denkbar.

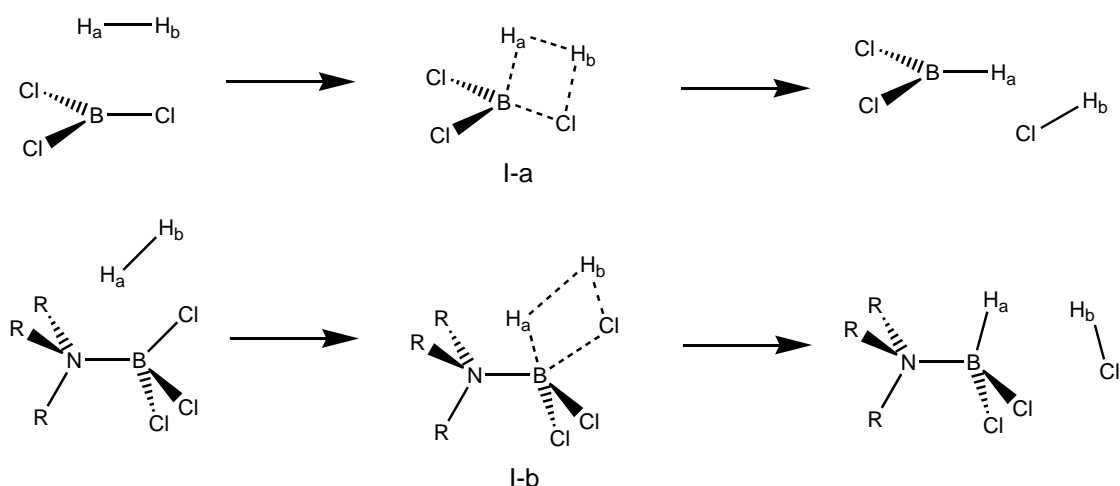


Abbildung 5.9: Konzertierter Ablauf der Hydrodehalogenierung von Boran in freier Form und als Addukt)

Bei Addukten stark basischer Amine wie Triethylamin ist die B-N Bindung sehr stabil und bei nicht zu hohen Temperaturen ist keine B-N Spaltung zu erwarten. Im Gegensatz dazu bildet die sehr schwache Base Triphenylamin bei Raumtemperatur keine BN-Addukte. Die Basenstärken von Diethylanilin und Ethyldiphenylamin liegen dazwischen und deswegen erscheint bei beiden ein Dissoziationssgleichgewicht zwischen Addukt und freiem Amin bzw. Boran unter den Reaktionsbedingungen der

Hydrierung wahrscheinlich. Eine Spaltung der B-N Bindung führt zur Bildung von freien Boranen. In diesem Fall sollten die Übergangszustände eine ähnliche Struktur wie I-a in Abbildung 5.9 besitzen.

Eine Dissoziation der B-Cl Bindung tritt gewöhnlich nur bei höheren Temperaturen auf [156]. Es ist zwar bekannt, dass in Gegenwart von B-H Bindungen Halogen austausch bei milden Bedingungen möglich ist; da hier aber keine richtige Dissoziation stattfindet, sondern der Austausch über Mehrzentrenbindungen abläuft, erschien es ratsam, für die Übergangszustandsuche von der Geometrie eines konzertierten Übergangszustandes auszugehen. Dieser entspräche dem einer σ -Metathese, welcher in der Literatur als der wahrscheinlichste Übergangszustand bei Borhalogenid austauschreaktionen angenommen wird [157].

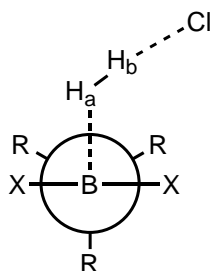
Für die unkomplexierten Borane bestätigten die Berechnungen den bereits vermuteten Übergangszustand des Typs I-a. Die H_a - H_b und B-Cl Bindungen sind im Vergleich zu denen der reinen Verbindungen verlängert und weisen damit auf einen konzertierten Mechanismus hin (siehe Tabelle 5.7).

Tabelle 5.7: Ausgewählte DFT Bindungslängen der Übergangszustände

	B-Cl (Å)	B- H_a (Å)	Cl- H_b (Å)	H_a - H_b (Å)	B-N (Å)
$BCl_3 + H_2$	2,1359	1,2929	1,5742	1,0356	-
$BHCl_2 + H_2$	2,1509	1,2799	1,5439	1,0689	-
$BH_2Cl + H_2$	2,1762	1,2625	1,4936	1,1359	-
$Et_3NBCl_3 + H_2$	3,8512	2,1647	2,1763	0,7773	1,5734
$Et_3NBHCl_2 + H_2$	3,5744	2,1552	2,2344	0,7743	1,5605
$Et_3NBH_2Cl + H_2$	3,3015	2,1476	2,2713	0,7692	1,5556
$Et_2PhNBCl_3 + H_2$	3,9195	2,1601	2,1618	0,7776	1,5766
$Et_2PhNBHCl_2 + H_2$	3,7517	2,1837	2,2263	0,7737	1,5595
$Et_2PhNBH_2Cl + H_2$	3,4114	2,1658	2,2702	0,7692	1,5592
$EtPh_2NBCl_3 + H_2$	4,2000	2,2192	2,2392	0,7713	1,5801
$EtPh_2NBHCl_2 + H_2$	4,3543	2,3973	2,3747	0,7637	1,5566
$EtPh_2NBH_2Cl + H_2$	3,4768	2,2493	2,3880	0,7641	1,5626
$Ph_3NBCl_3 + H_2$	4,5918	2,2539	2,1323	0,7769	1,5979
$Ph_3NBHCl_2 + H_2$	4,3484	2,1946	2,1672	0,7754	1,5821
$Ph_3NBH_2Cl + H_2$	4,2416	2,2421	2,2568	0,7689	1,5593

5 Ergebnisse

Für die Addukte existiert dieser Übergangszustand nicht. Die Berechnungen ergaben keine Hinweise auf dessen Existenz. Stattdessen wurde durchgängig eine heterolytische B-Cl Spaltung gefunden, welche eine nahezu planare Geometrie der drei übrigen Substituenten am Bor zur Folge hat und an der der Wasserstoff end-on zwischen Bor und Chlorid orientiert ist (siehe links nebenstehendes Schema).



Auffällig ist, dass im Übergangszustand die H-H Bindungslängen nahezu denen des isolierten Wasserstoffmoleküls (0,744 Å) entsprechen.

Im Gegensatz zu den freien Boranen erscheint dieser Mechanismus für die Addukte möglich, da der benachbarte Stickstoff in der Lage ist, das Elektronendefizit des Bors zu decken. Ein rein konzentrierter Mechanismus hätte ein fünffach koordiniertes Boratom zur Folge, was aus sterischen Gesichtspunkten problematisch erscheint. Hinweise auf andere Übergangszustände wurden nicht gefunden.

Die zu den Übergangszuständen gehörenden G3MP2 und DFT Aktivierungsenergien sind in Tabelle 5.8 zusammengefasst und in Abbildung 5.10 ist das Energieschema der Hydrodehalogenierung mit Triethylamin und ohne Hilfsbase dargestellt. Die Übergangszustände des Triphenylaminsystems konnten aufgrund der begrenzten Rechenressourcen nicht auf dem G3MP2 Niveau berechnet werden.

Tabelle 5.8: G3MP2 und DFT Aktivierungsenergien für die Hydrodehalogenierung mit H₂ bei 298 K (Angaben in kJ/mol).

	BCl ₃ → BHCl ₂		BHCl ₂ → BH ₂ Cl		BH ₂ Cl → BH ₃	
	G3MP2	DFT	G3MP2	DFT	G3MP2	DFT
ohne Amin	180,3	168,8	161,8	149,7	130,6	119,0
Et ₃ N	241,3	216,8	232,9	207,7	229,5	205,4
Et ₂ PhN	240,2	215,2	233,6	209,6	227,7	201,7
EtPh ₂ N	224,2	202,3	239,8	209,4	241,0	205,9
Ph ₃ N	-	-	-	221,6	-	213,8

Für unkomplexierte Borane nehmen die Aktivierungsenergien bei jedem Hydrierungsschritt zu. In Gegenwart von Aminen ist dieses Verhalten nicht signifikant ausgeprägt, die berechneten Aktivierungsenergien liegen aber bedeutend höher als im basenfreien System. Die Verwendung von Aminen führt demzufolge zwar zu einer Verbesserung der thermodynamischen Verhältnisse; gleichzeitig verschlechtert sich aber die Kinetik aufgrund der höheren Aktivierungsenergien. Im betrachteten Temperaturbereich sind diese nahezu konstant. Eine Erhöhung der Temperatur auf 373 K hatte nur unregelmäßige Schwankungen von weniger als 5 kJ/mol zur Folge (Tabellen S. 221), was innerhalb des Fehlers der Methode liegt.

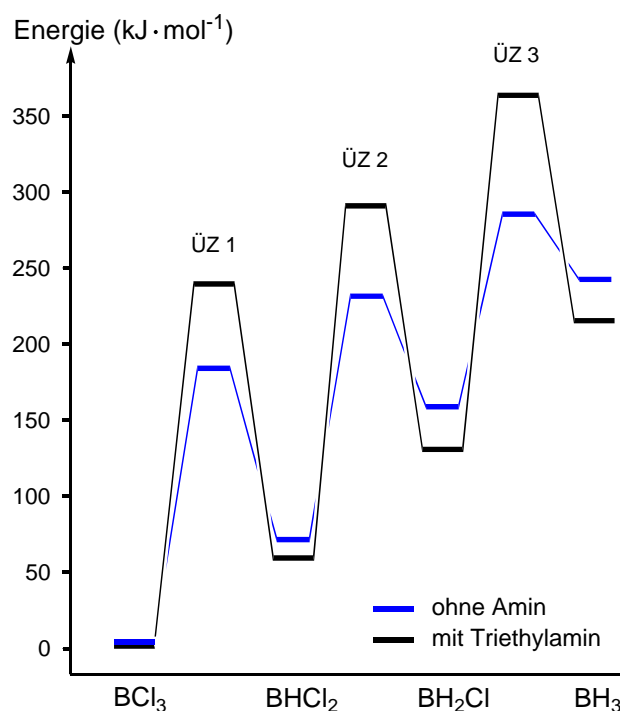


Abbildung 5.10: G3MP2 Energieschema für die Dehalagenohydrierung mit Triethylamin (schwarz) und ohne Base (blau) bei 298 K.

Ergänzend zu den fiktiven Bildungsreaktionen der Addukte aus dem jeweiligen Amin und dem monomeren Boran, welche einen Überblick über die Stabilitäten der B-N Bindungen lieferten, wurden die Stabilitäten der B-Cl und B-H Bindungen berechnet.

5 Ergebnisse

In Tabelle 5.9 sind die G3MP2-Energien der heterolytischen Dissoziation³ für die Chlorid- bzw. Hydridabspaltung aufgelistet. Diese stehen im Einklang mit den in der Literatur für vergleichbare Moleküle ermittelten Werte.

Tabelle 5.9: G3MP2 Reaktionsgrößen der heterolytischen Dissoziation von Chlorid und Hydrid bei 298 K (Angaben in kJ/mol).

	$R_nBCl \longrightarrow R_nB^+ + Cl^-$			$R_nBH \longrightarrow R_nB^+ + H^-$		
	$\Delta_R E$	$\Delta_R H$	$\Delta_R G$	$\Delta_R E$	$\Delta_R H$	$\Delta_R G$
BCl_3	845,6	848,1	815,8			
$BHCl_2$	880,4	882,9	852,8	1087,5	1090,0	1064,3
BH_2Cl	962,1	964,6	937,2	1107,0	1109,5	1082,4
BH_3				1179,9	1182,4	1154,4
Et_3NBCl_3	586,1	588,6	549,5			
Et_3NBHCl_2	599,7	602,2	563,4	840,4	842,9	810,1
Et_3NBH_2Cl	612,3	614,8	577,1	836,1	838,6	806,2
Et_3NBH_3				837,4	839,9	807,0
$Et_2PhNBCl_3$	567,7	570,2	531,9			
$Et_2PhNBHCl_2$	581,0	583,5	546,4	823,0	825,5	794,0
Et_2PhNBH_2Cl	591,0	593,5	557,8	818,2	820,7	789,4
Et_2PhNBH_3				815,1	817,6	786,1
$EtPh_2NBCl_3$	560,8	563,2	523,7			
$EtPh_2NBHCl_2$	575,7	578,1	540,7	830,0	832,5	799,8
$EtPh_2NBH_2Cl$	577,8	580,3	543,4	812,3	814,8	782,6
$EtPh_2NBH_3$				808,9	811,4	779,6

Man erkennt, dass eine Hydridabspaltung etwa 250 kJ/mol ungünstiger ist als eine Chloridabspaltung. Mit schwächer werdender Base und mit jeder Hydrierungsstufe werden die verbliebenen B-Cl Bindungen zwar stärker und die B-H Bindungen schwächer, dennoch liegen zwischen den B-Cl und B-H Dissoziationsenergien so große energetische Unterschiede, dass man allgemein sagen kann, die B-H Bindungen sind wesentlich stabiler als die B-Cl Bindungen. Weil im Gegensatz zur B-N Spaltung Ionen gebildet werden, lassen sich die für die Gasphase errechneten Werte nicht ohne weiteres auf die experimentellen Bedingungen in Lösung übertragen, da die Solvationseffekte noch berücksichtigt werden müssen. Diese sollten bei Ionen aufgrund

³Diese Energien entsprechen nicht den Bindungsdissoziationsenergien, da zusätzlich eine Ladungstrennung angenommen wird.

ihrer Ladung einen noch größeren Einfluss als bei den Aminen und monomeren Boranen besitzen.

Die Ergebnisse zeigen, dass in Abhängigkeit der Komplexstabilität zwei unterschiedliche Reaktionspfade möglich sind, welche beide die Reaktionsgeschwindigkeiten beeinflussen. Addukte stark basischer Amine, wie Triethylamin bilden eine starke B-N Bindung aus, welche während der Hydrierung weitestgehend intakt bleibt. Da im Übergangszustand ein fünffach koordiniertes Boratom zu sterischen Problemen führen würde, wird die B-Cl Bindung gespalten und ein anderer Übergangszustand gebildet. Addukte schwach basischer Amine, wie N,N-Diethylanilin oder N-Ethyldiphenylamin, bei denen während der Reaktion B-N Spaltung stattfindet, besitzen die Möglichkeit eines alternativen Reaktionswegs über den Übergangszustand I-a, welcher eine niedrigere Aktivierungsenergie aufweist und die Reaktion somit beschleunigt.

Berechnungen weiterer Amine

Bei den Hydrierungsversuchen wurden die besten Ergebnisse mit den Anilinderivaten N,N-Diethyl-p-toluidin und N,N,2,4,6-Pentamethylanilin (PMA) erhalten. Daher wurden auch für diese Amine die thermodynamischen Größen für die Hydrodehalogenierung (Tabellen 5.10 und 5.11) und die BN-Stabilität der Addukte (Tabelle 5.12) mit der G3MP2-Methode berechnet.

Tabelle 5.10: G3MP2 Reaktionsgrößen der Hydrodehalogenierung mit N,N-Diethyl-p-toluidin bei 298 K. (Angaben in kJ/mol)

	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
$\Delta_{\text{R}}E_{0\text{K}}$	59,6	88,5	79,5	227,6
$\Delta_{\text{R}}E$	56,4	85,6	76,7	218,6
$\Delta_{\text{R}}H$	56,4	85,6	76,7	218,6
$\Delta_{\text{R}}G$	46,1	77,2	69,5	192,8

5 Ergebnisse

Tabelle 5.11: G3MP2 Reaktionsgrößen der Hydrodehalogenierung mit N,N,2,4,6-Pentamethylanilin bei 298 K. (Angaben in kJ/mol)

	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
$\Delta_{\text{R}}E_{0\text{K}}$	54,4	49,8	90,6	194,7
$\Delta_{\text{R}}E$	51,8	45,6	88,9	186,3
$\Delta_{\text{R}}H$	51,8	45,6	88,9	186,3
$\Delta_{\text{R}}G$	38,9	40,5	76,0	155,3

Tabelle 5.12: G3MP2-Reaktionsgrößen für die fiktive Bildungsreaktion der Addukte aus dem monomeren Boran und dem Amin bei 298 K. (Angaben in kJ/mol)

	$\Delta_{\text{R}}E_{0\text{K}}$	$\Delta_{\text{R}}E$	$\Delta_{\text{R}}H$	$\Delta_{\text{R}}G$
$\text{Et}_2(\text{p-tol})\text{NBCl}_3$	-95,2	-94,0	-96,5	-39,3
$\text{Et}_2(\text{p-tol})\text{NBHCl}_2$	-107,2	-107,0	-109,5	-52,3
$\text{Et}_2(\text{p-tol})\text{NBH}_2\text{Cl}$	-104,9	-106,1	-108,6	-53,2
$\text{Et}_2(\text{p-tol})\text{NBH}_3$	-119,3	-123,0	-125,5	-74,2
PMABCl ₃	-6,4	-6,9	-9,3	52,3
PMABHCl ₂	-23,8	-24,5	-27,0	32,0
PMABH ₂ Cl	-60,0	-63,6	-66,1	-5,5
PMABH ₃	-63,4	-68,2	-70,6	-20,1

Die Komplexbildungsgrößen für N,N-Diethyl-p-toluidin liegen erwartungsgemäß zwischen denen von N,N-Diethylanilin und Triethylamin, da die Methylgruppe in para-Position die Basenstärke des Stickstoffs aufgrund +I-Effekts erhöht. Weitere Methylgruppen in ortho-Stellung sollten prinzipiell die Basizität und damit die Komplexstabilität weiter erhöhen. Stattdessen wurde bei Pentamethylanilin ein starker Abfall in der B-N Bindungsstärke errechnet. Dieser beträgt etwa 70 kJ/mol im Vergleich zu N,N-Diethyl-p-toluidin und lässt sich auf die sterische Abschirmung des Stickstoffs durch die ortho-Methylgruppen zurückführen, welche deren induktiven Effekt überkompensieren. Die Bildungsgrößen entsprechen daher viel eher denen eines Triarylamins als denen eines N,N-Dialkylanilins.

Analog korrelieren die Werte für die Hydrodehalogenierung mit denen, die bereits für die Grundtypen der betrachteten Amine berechnet wurden. Die Reaktionsgrößen

auf der Basis des N,N-Diethyl-p-toluidins lassen sich mit denen des Triethylamins und N,N-Diethylanilins vergleichen, während die des N,N,2,4,6-Pentamethylanilins aufgrund der labilen B-N Bindung mit denen von Triphenylamin und N-Ethyldiphenylamin vergleichbar sind.

5.1.2 Die Hydrierung von Bortribromid und Bortriiodid mit Wasserstoff

Die wichtigsten Bindungsparameter der optimierten Grundzustände sind in Tabelle 5.13 aufgelistet. Im Bromid bzw. Iodid-System wurden die gleichen Trends in den Bindungslängen in Abhängigkeit des verwendeten Amins und dem Hydrierungs-

Tabelle 5.13: Ausgewählte Bindungslängen der optimierten Moleküle für X = Br und I. (Alle Angaben in Å.)

	B-N		B-Br		B-H	
	X=Br	X=I	X=Br	X=I	X=Br	X=I
BX ₃	-	-	1,9151	2,1370	-	-
BHX ₂	-	-	1,9090	2,1213	1,1797	1,1788
BH ₂ X	-	-	1,9107	2,1194	1,1832	1,1819
BH ₃					1,1897	1,1897
Et ₃ NBX ₃	1,6802	1,6768	2,0413	2,2868	-	-
Et ₃ NBHX ₂	1,6575	1,6493	2,0473	2,2814	1,1851	1,1818
Et ₃ NBH ₂ X	1,6470	1,6382	2,0770	2,3135	1,1935	1,1908
Et ₃ NBH ₃	1,6658	1,6658	-	-	1,2090	1,2090
Et ₂ PhNBX ₃	1,7131	1,7091	2,0291	2,2783	-	-
Et ₂ PhNBHX ₂	1,6801	1,1669	2,0368	2,2694	1,1842	1,1808
Et ₂ PhNBH ₂ X	1,6715	1,6613	2,0584	2,2897	1,1923	1,1897
Et ₂ PhNBH ₃	1,6932	1,6932	-	-	1,2059	1,2059
EtPh ₂ NBX ₃	1,7395	1,7329	2,0327	2,2787	-	-
EtPh ₂ NBHX ₂	1,6959	1,6819	2,0362	2,2707	1,1814	1,1784
EtPh ₂ NBH ₂ X	1,6936	1,6810	2,0553	2,2879	1,1918	1,1895
EtPh ₂ NBH ₃	1,7080	1,7080	-	-	1,2041	1,2041
Ph ₃ NBX ₃	1,9042	1,9182	2,0143	2,2570	-	-
Ph ₃ NBHX ₂	1,7605	1,7259	2,0310	2,2635	1,1813	1,1779
Ph ₃ NBH ₂ X	1,7495	1,7264	2,0551	2,2935	1,1884	1,1863
Ph ₃ NBH ₃	1,7665	1,7665	-	-	1,2008	1,2008

5 Ergebnisse

grad erhalten wie im Chlorid-System. Die berechnete leichte Abnahme der B-N Bindungslänge um 0,02 Å von Chlorid zu Iodid steht dabei im Widerspruch zu den B-N Bindungsstabilitäten, welche ungeachtet der steigenden Lewisacidität des Bor-trihalogenids von Chlorid zu Iodid abnehmen (Tabelle 7.54 im Anhang). Auch die Reaktionsgrößen für die Verdrängungsreaktion nach



weisen auf eine Abnahme der Komplexstabilität von den BCl₃- zu den BI₃-Addukten hin (Tabellen 7.55, 7.56 und 7.57 im Anhang).

Die ermittelten Reaktionsgrößen für die Hydrodehalogenierung bei 298 K sind im Anhang ab Seite 207 ff. aufgelistet. Es ist ersichtlich, dass die Substitution von Chlorid zu einer Verbesserung der Thermodynamik der Reaktion führt. Für das Bromidsystem nehmen die Werte für $\Delta_R G$ pro Hydrodehalogenierungsschritt um 10–20 kJ/mol ab, was in der Summe zu einer Absenkung der freien Reaktionsenthalpie von 50–60 kJ/mol führt. Auch beim Übergang von Bromid zu Iodid wird eine ähnlich hohe Verbesserung erzielt. Dies führt dazu, dass die freie Reaktionsenthalpie für den ersten Hydrodehalogenierungsschritt in Gegenwart eines Amins negative Werte annimmt. Für EtPh₂N und Ph₃N wurden sogar für die Summe der drei Hydrierungsstufen negative $\Delta_R G$ -Werte erhalten, ohne dass die Bindung des Iodwasserstoffs in die Rechnung einging.

Ähnlich dem Chloridsystem hat eine Erhöhung der Temperatur nur eine leichte Absenkung der Reaktionsgrößen zur Folge (Tabellen S. 208 ff. Im Anhang). Für die Reaktionsenergien beträgt diese Absenkung für alle drei Schritte 3–4 kJ/mol und für $\Delta_R G$ etwa 7–8 kJ/mol - unabhängig von der Art des verwendeten Amins.

Die Übergangszustandsrechnungen am Bromid- und Iodid-System führten zu ähnlichen Ergebnissen wie für Chlorid. So entsprechen die gefundenen Übergangszustandsgeometrien im Wesentlichen denen, die bereits für X=Cl beschrieben wurden.

Ohne Hilfsbase existiert ein konzertierter Übergangszustand, wobei der Wasserstoff in der Reihe von Chlorid zu Iodid immer näher am Bor koordiniert und die Länge der H_a-H_b Bindung leicht zunimmt.

Tabelle 5.14: Ausgewählte DFT Bindungslängen der Übergangszustände für $X = Br$

	B-Br (Å)	B- H_a (Å)	Br- H_b (Å)	H_a-H_b (Å)	B-N (Å)
$BBr_3 + H_2$	2,3225	1,2784	1,7247	1,0424	-
$BHBr_2 + H_2$	2,3424	1,2657	1,6836	1,0903	-
$BH_2Br + H_2$	2,3851	1,2502	1,6155	1,1830	-
$Et_3NBBBr_3 + H_2$	4,1203	2,1916	2,3375	0,7759	1,5767
$Et_3NBHBr_2 + H_2$	3,8034	2,1761	2,3920	0,7736	1,5571
$Et_3NBH_2Br + H_2$	3,7383	2,1828	2,4634	0,7667	1,5515
$Et_2PhNBBBr_3 + H_2$	4,1856	2,1898	2,3263	0,7760	1,5806
$Et_2PhNBHBr_2 + H_2$	4,0287	2,2141	2,3939	0,7721	1,5579
$Et_2PhNBH_2Br + H_2$	3,6721	2,2040	2,4632	0,7665	1,5548
$EtPh_2NBBBr_3 + H_2$	4,4538	2,2632	2,3937	0,7700	1,5854
$EtPh_2NBHBr_2 + H_2$	4,7033	2,5423	2,5945	0,7600	1,5526
$EtPh_2NBH_2Br + H_2$	4,1333	2,2759	2,5001	0,7648	1,5482
$Ph_3NBBBr_3 + H_2$	4,8785	2,3268	2,3151	0,7732	1,5996
$Ph_3NBHBr_2 + H_2$	4,6317	2,2533	2,3481	0,7720	1,5772
$Ph_3NBH_2Br + H_2$	4,7124	2,3011	2,4487	0,7658	1,5555

Tabelle 5.15: Ausgewählte DFT Bindungslängen der Übergangszustände für $X = I$

	B-I (Å)	B- H_a (Å)	I- H_b (Å)	H_a-H_b (Å)	B-N (Å)
$BI_3 + H_2$	2,5646	1,2667	1,9527	1,0441	-
$BHI_2 + H_2$	2,5703	1,2566	1,8962	1,1036	-
$BH_2I + H_2$	2,6141	1,2447	1,8141	1,2068	-
$Et_3NBI_3 + H_2$	4,4675	2,2143	2,5678	0,7735	1,5865
$Et_3NBHI_2 + H_2$	4,1483	2,1901	2,6270	0,7723	1,5555
$Et_3NBH_2I + H_2$	3,8991	2,2013	2,7405	0,7631	1,5490
$Et_2PhNBI_3 + H_2$	4,5508	2,2321	2,5747	0,7722	1,5867
$Et_2PhNBHI_2 + H_2$	4,3972	2,2571	2,6466	0,7690	1,5572
$Et_2PhNBH_2I + H_2$	4,1332	2,2021	2,7155	0,7647	1,5530
$EtPh_2NBI_3 + H_2$	4,7444	2,3007	2,6288	0,7670	1,5969
$EtPh_2NBHI_2 + H_2$	5,1337	2,6652	2,8972	0,7571	1,5508
$EtPh_2NBH_2I + H_2$	4,1152	2,2542	2,8604	0,7613	1,5567
$Ph_3NBI_3 + H_2$	5,2605	2,4304	2,5972	0,7671	1,6043
$Ph_3NBHI_2 + H_2$	5,0371	2,3616	2,6362	0,7667	1,5739
$Ph_3NBH_2I + H_2$	5,0246	2,4063	2,7502	0,7609	1,5510

5 Ergebnisse

Die Übergangszustandsgeometrien in Gegenwart von Aminen sprechen wieder für eine B-X Dissoziation. Die an der Reaktion beteiligten B-X „Bindungen“ weisen Abstände für X=Br 3–4 Å und für X=I 4–5 Å auf und zeigen zusammen mit den in den Tabellen 5.14 und 5.15 aufgeführten Bindungsparametern dieselben Trends in Abhängigkeit vom Amin und dem Hydrierungsgrad wie im Chlorid-System. Auch die H_a-H_b Bindungslängen betragen wieder etwa 0,77 Å und sind damit ebenfalls nur unwesentlich länger als die des isolierten H₂ Moleküls.

Tabelle 5.16 zeigt die zu den Übergangszuständen gehörenden Aktivierungsenergien. Es ist erkennbar, dass mit dem Übergang von Chlorid zu Iodid eine schrittweise Abnahme um etwa 20–30 kJ/mol erzielt wird. So besitzt der Übergangszustand der basenfreien Reaktion von BX₃ mit H₂ für X=Cl eine Aktivierungsenergie von 168,8 kJ/mol, während für X=Br 145,7 kJ/mol und für X=I 122,3 kJ/mol errechnet wurden. Ähnlich dem Chlorid-System fällt die Aktivierungsenergie wieder mit jedem Hydrierungsschritt um 20 kJ/mol.

Tabelle 5.16: DFT Aktivierungsenergien für die Hydrodehalogenierung von BBr₃ und BI₃ bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	BX ₃ → BHX ₂		BHX ₂ → BH ₂ X		BH ₂ X → BH ₃	
	X = Br	X = I	X = Br	X = I	X = Br	X = I
ohne Amin	145,7	122,3	125,4	102,8	97,5	78,1
Et ₃ N	190,3	160,8	185,2	162,6	184,6	164,5
Et ₂ PhN	188,5	157,9	187,5	165,0	179,9	159,4
EtPh ₂ N	170,3	133,2	183,0	156,4	185,6	155,4
Ph ₃ N	188,6	145,5	191,6	159,3	185,8	157,3

In Gegenwart von Aminen sind die Aktivierungsenergien wie auch im Chlorid-System höher. Sie zeigen aber mit Ausnahme der Abhängigkeit vom Hydrierungsgrad die gleichen Trends wie die basenfreien Systeme, d. h. sie nehmen von Chlorid zu Iodid ab.

5.1.3 Hydrierung mit Triethylsilan

Als Alternative zu Wasserstoff wurde die Hydrierung mit Triethylsilan (Et_3SiH) untersucht und dazu die thermodynamischen Größen der Reaktion bestimmt. Diese sind im Anhang ab Seite 217 tabellarisch dargestellt. Aufgrund der Tatsache, dass stets 2 mol Edukt zu 2 mol Produkt reagieren (siehe Gleichung 2.7) sind die dazugehörigen Reaktionsentropien $\Delta_{\text{R}}S$ sehr klein und es genügt, $\Delta_{\text{R}}G$ zur Betrachtung der Reaktion zu verwenden⁴. Der Verlauf der freien Reaktionsenthalpien für die drei Hydrierungsschritte in Abhängigkeit vom verwendeten Amin bzw. Halogenid ist in Abbildung 5.11 dargestellt.

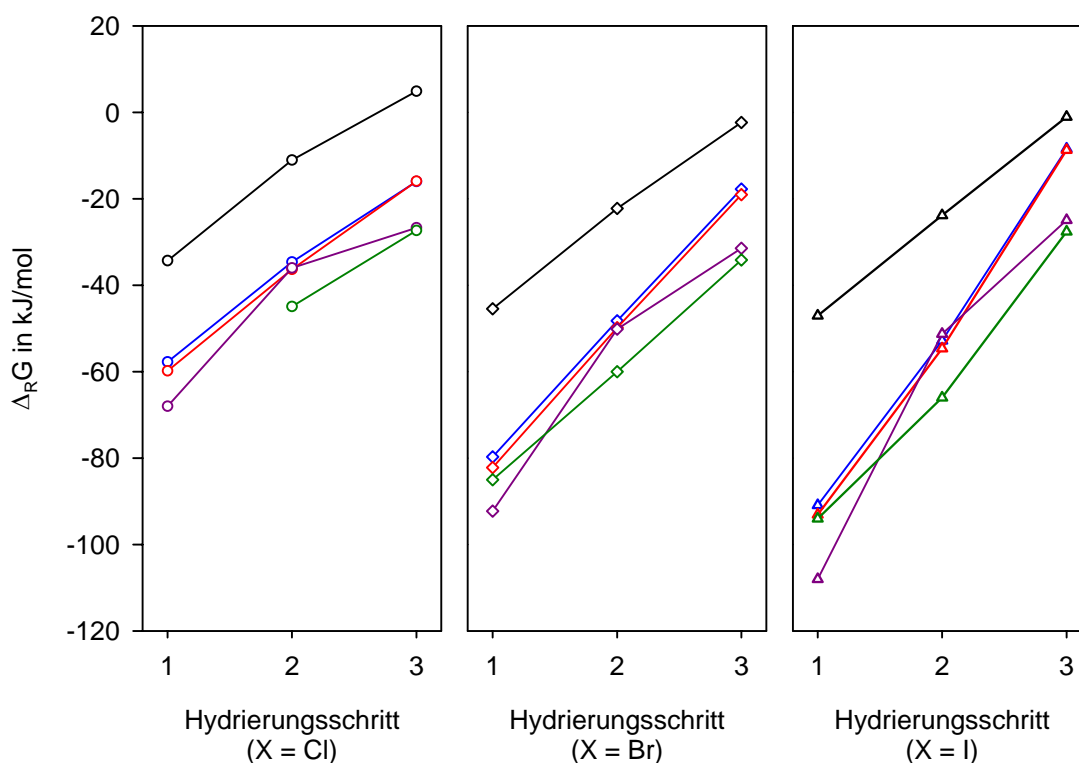


Abbildung 5.11: Freie Reaktionsenthalpien für die drei Schritte der Hydrierung mit Et_3SiH in Abhängigkeit von Amin und Halogenid (schwarz: ohne Base, blau: Et_3N , rot: Et_2PhN , violett: EtPh_2N , grün: Ph_3N). Berechnung erfolgte auf dem B3LYP/6-311++G(d,p) Level bei 298 K.

Es ist ersichtlich, dass die $\Delta_{\text{R}}G$ -Werte stark negativ sind, was mit dem experi-

⁴Der Unterschied zwischen $\Delta_{\text{R}}G$ und $\Delta_{\text{R}}H$ beträgt für die freien Borane $<5,6$ kJ/mol und für die Addukte $<3,3$ kJ/mol.

mentell bereits belegten Befund der Freiwilligkeit der Reaktion in Einklang steht. Mit fortschreitender Hydrierungsstufe nähert sich $\Delta_R G$ dem Wert 0 an. Es besteht also laut DFT-Rechnung die Möglichkeit eines Reaktionsgleichgewichtes zwischen zweifach und dreifach hydrierter Spezies. Inwieweit dies in der Realität tatsächlich zutrifft, kann nur anhand dieser Rechnungen schlecht abgeschätzt werden. Die G3MP2-Methode lieferte $\Delta_R G$ Werte, die meist 10-15 kJ/mol niedriger sind als die der DFT-Rechnungen (S. 217). Als Extremfall wurde für den 3. Schritt der basenfreien Hydrierung von BCl_3 ein $\Delta_R G$ -Wert von -15,7 kJ/mol errechnet, der mit DFT zu +4,9 kJ/mol bestimmt wurde. Eine präzise Aussage über die Freiwilligkeit der Reaktion bzw. des Reaktionsgleichgewichtes nur anhand dieser Berechnungen ist somit schwierig und es können, ähnlich wie bei der Wasserstoffhydrierung, nur die Tendenzen betrachtet werden.

In den drei Diagrammen ist auffällig, dass der erste Hydrierungsschritt stark vom verwendeten Halogenid abhängig ist. Die Thermodynamik der Reaktion wird von Chlorid zu Iodid verbessert. Im dritten Hydrierungsschritt hingegen ist der Einfluss des Halogens auf die Thermodynamik nicht mehr zu erkennen. Die Basenstärke des Amins besitzt nur einen tendenziellen Einfluss: die schwachen Basen EtPh_2N und Ph_3N liefern die besten (niedrigsten) $\Delta_R G$ -Werte. Am ungünstigsten, mit den größten $\Delta_R G$ -Werten ist, wie bei der Hydrierung mit Wasserstoff, die basenfreie Reaktion.

5.1.4 Zusammenfassende Betrachtung der berechneten Ergebnisse

Zusammenfassend zu den an den Grundtypen der Amine durchgeführten Berechnungen lässt sich festhalten, dass soweit Kristallstrukturen zum Vergleich vorhanden waren, die B3LYP/6-311++G(d,p) Geometrien sehr gut mit den Kristalldaten übereinstimmen und sich damit derartige Moleküle auf diesem Wege optimieren lassen.

Ebenfalls sehr gute Übereinstimmung lieferten die auf dem selben Niveau berechneten IR-Spektren. Der systematische Fehler der Bandenlagen lässt sich durch die Verwendung von Scalingfaktoren oder -funktionen minimieren. In dieser Arbeit wurde eine quadratische Skalierungsfunktion verwendet, durch die die Abweichung der Bandenlagen meist auf unter 50 cm^{-1} verringert werden konnte. Zu den größten Abweichungen führten polare Gruppen, welche zu intermolekularen Wechselwirkungen befähigt sind, die durch die Berechnungen nicht erfasst werden und Konformationsumwandlungseffekte. Prinzipiell lassen sich auch mit dieser für DFT-Berechnungen eher problematischen Substanzklasse IR-Spektren gut vorhersagen, welche auch zur Produktidentifizierung noch unbekannter Spezies verwendbar sind.

Nicht ohne weiteres zur Referenzierung verwendbar sind hingegen die berechneten ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -NMR-Spektren. Auch wenn innerhalb von chemisch ähnlichen Molekülen die Trends meist richtig erfasst wurden, weisen die berechneten chemischen Verschiebungen meist einen zu großen Fehler auf, um z. B. ein Produkt aus einem Substanzgemisch eindeutig identifizieren zu können. Abhilfe schaffen kann hierbei eine dem untersuchten Molekül chemisch sehr ähnliche Referenzverbindung, deren NMR-Signale bereits bekannt sind und die auf die in der NMR-Spektroskopie gängigen Referenzsubstanzen umgerechnet werden müssen.

Mit B3LYP/6-311++G(d,p) wurden die verschiedenen Reaktionsgrößen berechnet. Für das Chlorid-System wurden die Reaktionsgrößen zusätzlich mit der G3MP2-Methode bestimmt, welche sehr aufwendig ist, aber dafür sehr genaue Energien liefert. Auch wenn die DFT-Werte sich stark von den G3MP2-Werten unterscheiden, gaben sie dennoch alle Trends korrekt wieder. Eine Ausweitung der DFT-Berechnungen auf das Bromid bzw. Iodidsystem, welche durch G3MP2 nicht mehr erfasst werden können, wurde somit möglich. Es zeigte sich, dass die Reaktionsgrößen der Hydrodehalogenierung auch ohne Einbezug der HX-Bindungsreaktion direkt von der Stabilität der gebildeten B-N Addukte abhängig sind. Bei Addukten mit labiler B-N Bindung ist der energetische Aufwand für die Hydrodehalogenierung geringer als bei Addukten mit starker B-N Bindung. Gleichzeitig ist die basenfreie

Reaktion thermodynamisch am ungünstigsten. Dieser scheinbare Widerspruch zeigt, dass die Stärke der B-N Bindung für eine Erklärung nicht ausreicht. Vielmehr ist die Betrachtung der gesamten Bindungssituation am Molekül notwendig. Die Rechnungen zu den Stabilitäten der B-X Bindungen geben darüber teilweise Aufschluss: Eine Halogenidabspaltung aus den Addukten des Triethylamins ist 20–30 kJ/mol bzgl. $\Delta_R G$ ungünstiger als aus den Addukten der Arylamine und liefert eine Ursache für die im Vergleich zu den Arylaminen höheren Werte. Analog den zunehmenden Reaktionsgrößen pro Hydrierungsschritt steigt auch die Stabilität der B-X Bindung mit zunehmenden Hydridgehalt. Bei den Arylaminen ist dieses Verhalten tendenziell auch ausgeprägt. Allerdings nicht mehr so deutlich wie bei Triethylamin. Der Austausch von Chlorid durch Bromid und Iodid führt zu einer starken Absenkung der Reaktionsgrößen der Hydrodehalogenierung. Diese ist hier so stark ausgeprägt, dass für Iodid bereits ohne Betrachtung der HX-Bindungsreaktion eine Freiwilligkeit der Reaktion erzielt wird. Auch wenn im Rahmen dieser Arbeit nicht explizit die Dissoziationsreaktionsgrößen für das Bromid- und Iodidsystem untersucht wurden, ist anzunehmen, dass für die Bindungsstärken ähnliche Gesetzmäßigkeiten gelten wie beim Chloridsystem. Aufgrund des HSAB-Prinzips sollte die B-X Bindung von Chlorid zu Iodid labiler werden, was sich auch in den abnehmenden Reaktionsgrößen für die Hydrodehalogenierung äußert.

Die Übergangszustandsrechnungen ergaben für die freien Borane einen konzertierten Mechanismus und für die Addukte einen Mechanismus mit vorgelagerter B-X Dissoziation. Dessen Aktivierungsenergien sind etwa 40–80 kJ/mol höher als die des konzertierten Übergangszustandes, was auf einen wesentlich langsameren Ablauf der Reaktion in Gegenwart von Aminen hindeutet. Insgesamt liegen die Aktivierungsbarrieren sehr hoch. Für die freien Borane lässt sich dies mit der Natur des Übergangszustands erklären: Der hier vorliegende [2+2]-Typ gilt als thermisch verboten. Bei den Addukten ist die Dissoziation in Ionen (in der Gasphase) als entscheidende Einflussgröße für die hohen Werte zu sehen. Es ist zu erwarten, dass die Aktivierungsenergien energetisch niedriger liegen, wenn die Reaktion in Lösung stattfindet

und die Ionen solvatisiert werden.

In Abbildung 5.12 sind die Einflüsse von Amin und Halogenid auf die Thermodynamik und Kinetik der Hydrodehalogenierung dargestellt. Der Farbübergang von rot nach grün gibt die Richtung an, die zu einer Verbesserung der Reaktionsgrößen der Hydrodehalogenierung führt. Für das Triphenylamin/Bortriiodidsystem wurde für die Reaktion eine negative freie Standardreaktionsenthalpie errechnet. Der HI-Bindungsschritt könnte damit entfallen.

209,2	166,7	107,6	ohne Base	119,0	97,5	78,1
149,3	99,2	36,9	Et ₃ N	205,4	184,6	164,5
145,1	93,6	31,2	Et ₂ PhN	201,7	179,9	159,4
127,0	71,1	4,5	EtPh ₂ N	205,9	185,6	155,4
ca. 110*	64,8	-1,4	Ph ₃ N	213,8	185,8	157,3
BCl ₃	BBr ₃	BI ₃		BCl ₃	BBr ₃	BI ₃

Abbildung 5.12: DFT Reaktionsenergien für die drei Schritte (links) und DFT Aktivierungsenergien für den letzten Schritt (rechts) der Hydrodehalogenierung bei 298 K in Abhängigkeit des verwendeten Borhalogenids bzw. Amins. (*Abgeschätzter Wert) Alle Angaben in kJ/mol.

Kombiniert man im Chloridsystem die freien Reaktionsenthalpien der Hydrodehalogenierung mit denen der HCl-Bindungsreaktion ($\Delta_R G^0 < -90$ kJ/mol) wird ersichtlich, dass laut der Berechnungen die Reaktion mit Triethylamin und N,N-Diethylanilin freiwillig ablaufen sollte. Für Ethyldiphenylamin kann keine Aussage getroffen werden, da hier aufgrund der zu geringen Basenstärke der $\Delta_R G$ -Wert nicht mehr verwendet werden kann. Triphenylamin ist hingegen für die Hydrierung von Bortrichlorid nicht geeignet, weil sowohl die Hydrodehalogenierung als auch die HCl-Bindungsreaktion positive Werte für $\Delta_R G$ liefern.

Die Hydrierung mit Et_3SiH gehorcht erwartungsgemäß einer besseren Thermodynamik, als die mit H_2 . Die $\Delta_{\text{R}}G$ -Werte sind pro Hydrierungsschritt etwa 100 kJ/mol niedriger und nahezu ausschließlich negativ. Aber auch hier wurden ähnliche Trends wie bei der H_2 -Hydrierung erhalten. So ist die basenfreie Hydrierung immer ungünstiger als die der Addukte und eine schwache Base begünstigt die Thermodynamik der Reaktion stärker als eine starke. Auch das Reaktionsprofil der einzelnen Hydrierungsstufen ist ähnlich. Am leichtesten ist die erste Hydrierungsstufe zu realisieren, während die darauffolgenden Schritte eine immer ungünstigere Thermodynamik aufweisen.

5.2 Die Addukte

In diesem Abschnitt werden Details zu den Adduktsynthesen aufgelistet und das Verhalten der Addukte als reine Substanz, in Lösung und beim Aufheizen beschrieben. Die chemischen Verschiebungen und ausgewählte IR-Banden der Addukte befinden sich im Anhang ab Seite 172. Im Rahmen der Aufheizexperimente wurden die bei hohen Temperaturen auftretenden Reaktionen untersucht. Dazu wurden die Addukte mit Heizraten zwischen 0,2 und 1 K/min auf mindestens 200 °C aufgeheizt, mindestens 30 min bei 200 °C gehalten und anschließend mit 1 K/min wieder abgekühlt. Derartige Untersuchungen waren notwendig, um die Reaktionstemperatur für die eigentliche Hydrierung optimieren zu können. Aus den Arten der auftretenden Zersetzungsreaktionen ließen sich außerdem Rückschlüsse auf für die Hydrierung eventuell besser geeignete Amine ziehen.

Zuerst soll auf die „Amingrundtypen“ eingegangen werden, welche die Ausgangsverbindungen auf der Suche nach einem geeigneten Amin waren. Diese wurden hinsichtlich ihrer Adduktbildungseigenschaften, Stabilitäten und Hydrierungseigenschaften untersucht. Im zweiten Teil werden die modifizierten Amine aufgeführt, bei denen es sich um chemisch leicht veränderte Amine der erfolgsversprechendsten „Grundtypen“ handelt. Einige Addukte wurden im Rahmen der Studien- und Diplomarbeit

von Christian Reller (2009/2010) untersucht, so dass sich dort weitere Einzelheiten nachschlagen lassen, auf die hier nicht im Detail eingegangen werden kann. Weiterführende Informationen zu den Hydrochloriden von Et_3N bis Ph_3N lassen sich in der Diplomarbeit von Thomas Pilz (2007) nachlesen.

Auf Seite 107 sind weitere Addukte aufgeführt, deren Eignung für die Hydrierung im Screening-Verfahren untersucht wurde und die sich als nicht geeignet erwiesen. Als Tests für die Verwendbarkeit zur Hydrierung wurde, neben Bildungs- und Stabilitätstests der Addukte, die Hydrierbarkeit mit H_2 und Et_3SiH genutzt.

5.2.1 Die „Amingrundtypen“

Triethylamin-Bortrichlorid

Ergänzungen zur Synthese: Die Synthese konnte problemlos in allen erwähnten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Die Reinheit des Rohproduktes betrug immer 96–98 %. Bei der Verunreinigung handelt es sich um ein ionische Bismutationsprodukt mit der Formel $[(\text{Et}_3\text{N})_2\text{BCl}_2]\text{BCl}_4$, von dem das Addukt durch Extraktion in Hexan in einer Umlauffritte abgetrennt werden kann. Die Ausbeute bezüglich des Amins betrug nach der Extraktion 90 %, die Reinheit >99 %.

Eigenschaften: Et_3NBCl_3 ist ein farbloser kristalliner Feststoff, der bei Lagerung unter Inertgas über mehrere Wochen stabil bleibt. Erst über Monate wird eine allmähliche Umwandlung zum Diammoniat erkennbar (10 % Umwandlung in 12 Monaten). Das Addukt ist gut löslich in Toluol und halogenierten Kohlenwasserstoffen, weniger dagegen in Aliphaten wie Pentan und Hexan. In Toluol, CH_2Cl_2 und CHCl_3 konnte über mehrere Tage keine Zersetzung nachgewiesen werden.

Thermisches Verhalten: Das Addukt schmilzt unterhalb von 100 °C und färbt sich durch beginnende Zersetzungsreaktionen rötlich. In der DSC beginnt das ent-

5 Ergebnisse

sprechende Signal bei einer Heizrate von 0,5 K/min bei 71,3 °C (8,0 kJ/mol). Gelegentlich wurde in der DSC noch ein zweites endothermes Signal bei 55,2 °C (8,3 kJ/mol) erhalten, welches durch eine Festphasenumwandlung verursacht wird (Abbildung 5.13). In offenen Gefäßen findet beim Erhitzen auf über 100 °C zusätzlich Sublimation des Adduktes statt.

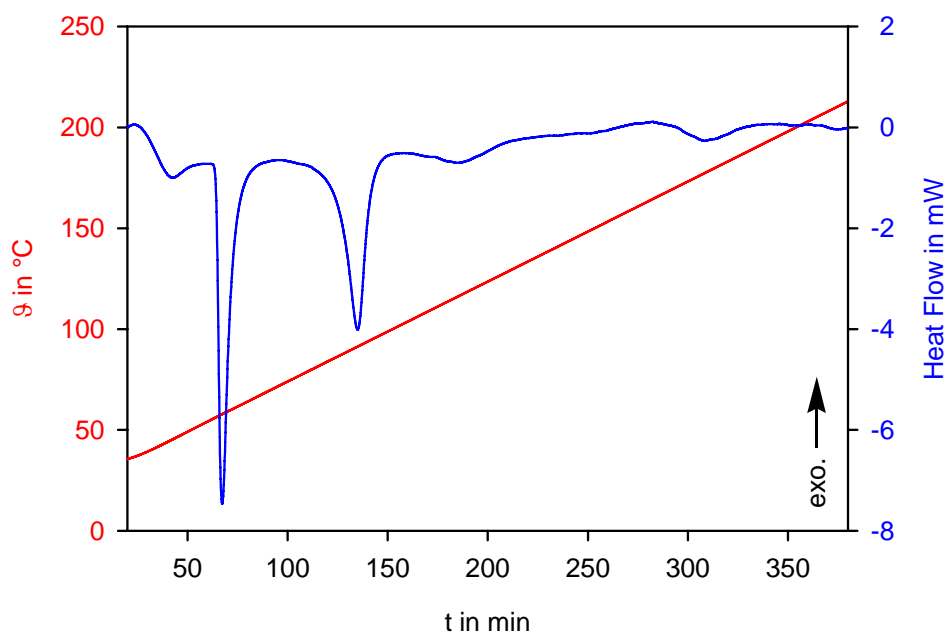
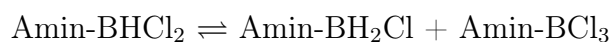


Abbildung 5.13: Wärmefluss (blau) und Temperaturverlauf (rot) während der thermischen Zersetzung von Et_3NBCl_3 in der C80. (Heizrate 0,5 K/min)

Die NMR Spektren der in CDCl_3 gelösten Zersetzungsrückstände (im Anhang auf Seite 229) deuten auf mindestens vier verschiedene Zersetzungsprodukte beim Aufheizen bis 220 °C hin. Im ^{11}B -Spektrum wurden neben BCl_4^- (7 ppm) auch eine dreifach koordinierte Borspezies - möglicherweise ein Borazinderivat - gefunden (31 ppm), dessen genaue Struktur aber aufgrund der fehlenden ^1H - und ^{13}C -Referenzdaten nicht aufgeklärt werden konnte. Die Anwesenheit von verhältnismäßig vielen Signalen, von denen keines Triethylamin oder Triethylammoniumionen gehört, lässt darauf schließen, dass Triethylamin in Gegenwart von Bortrichlorid bei hohen Temperaturen zersetzt wird.

Triethylamin-Dichlorboran

Ergänzungen zu Synthese: Das Produkt wurde in mehreren Stufen mit Hexan und Toluol extrahiert. Weil das BH_2Cl -Addukt eine hohe Kristallisationsneigung hat und deswegen nach und nach das Reaktionsgleichgewicht



nach rechts verschiebt, ließ sich das Produkt nur mit einer Reinheit von 95 % und einer Ausbeute von 41 % isolieren.

Eigenschaften: Das Addukt ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die sich unter Inertgas lagern lässt. Aufgrund des flüssigen Zustandes bei Raumtemperatur besitzt es aber nicht die hohe Stabilität der übrigen Et_3N -Addukte, sondern disproportioniert langsam (nach 7 Tagen bis zu 3 %).

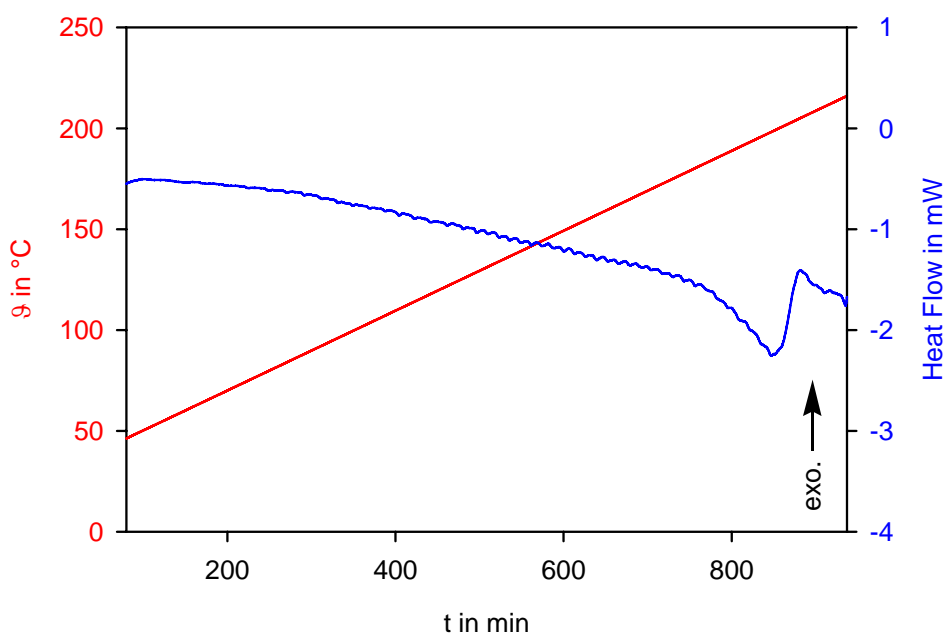


Abbildung 5.14: Wärmefluss (blau) und Temperaturverlauf (rot) während der thermischen Zersetzung von $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ in der C80. (Heizrate 0,2 K/min) Die unruhige Basislinie wird durch die im Messraum befindliche Klimaanlage hervorgerufen.

Thermisches Verhalten: Das Addukt verhält sich beim Aufheizen stabil bis etwa 150 °C. Bei höheren Temperaturen tritt ein endothermes Signal auf ($T_{\text{onset}}=170$ °C), welches ab 200 °C von mehreren exothermen Signalen überlagert wird, die die beginnende Zersetzung kennzeichnen (Abbildung 5.14).

Die NMR-Spektren (S. 230) zeigen, dass sich das Addukt beim Aufheizen vollständig zersetzt hat. Im ^{11}B -Spektrum sind BCl_4^- -Ionen (7 ppm), dreifach koordinierte Borspezies (30,5 und 39,5 ppm), sowie Borylierungsprodukte (54,2 und 77,7 ppm) zu erkennen. Die Signale in der Methylregion des ^{13}C -Spektrums lassen auf eine hohe Anzahl unterschiedlicher Zersetzungsprodukte schließen. Die Hauptsignale konnten wegen fehlender Referenzen nicht zugeordnet werden. Unter den Signalen geringerer Intensität ließen sich aber Et_3NH^+ -Ionen und möglicherweise Spuren des BCl_3 -Adduktes nachweisen. Die fehlenden ^1H -Resonanzen bei 2,5 ppm lassen darauf schließen, dass kein Triethylamin entstanden ist.

Triethylamin-Monochlorboran

Ergänzungen zu Synthese: Das Produkt wurde bei Raumtemperatur mit Hexan und Toluol in mehreren Stufen extrahiert. Aufgrund seiner Eigenschaft, aus der Lösung auszukristallisieren, konnte das Addukt in hoher Reinheit (>99,5 %) isoliert werden. Die Ausbeute bezüglich des eingesetzten Amins betrug 51 %.

Eigenschaften: Das Addukt ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, der über einen längeren Zeitraum unter Inertgas lagerbar ist. Das Löslichkeitsverhalten ist ähnlich dem des BCl_3 -Adduktes.

Thermisches Verhalten: Die DSC Kurve der C80 Zersetzung ist in Abbildung 5.15 dargestellt. $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ schmilzt bei 36 °C ($\Delta_{\text{FH}}=15,9$ kJ/mol). Mit weiterem Aufheizen bleibt das geschmolzene Addukt stabil bis etwa 180 °C. Oberhalb von

183 °C ist in der DSC ein endothermes Signal erkennbar, welches auf Zersetzungsreaktionen zurückzuführen ist. In den NMR-Spektren der Zersetzungsrückstände sind neben denen des unzersetzten Adduktes die Signale von Et_3NHCl und $\text{Et}_3\text{NBHCl}_2$ zu erkennen. Signale von Et_3N , Et_3NBCl_3 und Et_3NBH_3 wurden hingegen nicht gefunden. Die gebildeten Hauptprodukte (laut ^{13}C -Daten mindestens drei verschiedene) sind unbekannt. Die Lage der Signale im ^{13}C - und die Aufspaltungsmuster im ^1H -Spektrum deuten auf intakte Ethylgruppen hin und die Signale im ^{11}B -Spektrum bei 30 ppm, 46 ppm und besonders bei 38 ppm lassen auf dreifach koordiniertes Bor in den Verbindungen schließen. Demzufolge handelt es sich möglicherweise um verschiedene alkylsubstituierte Borazine.

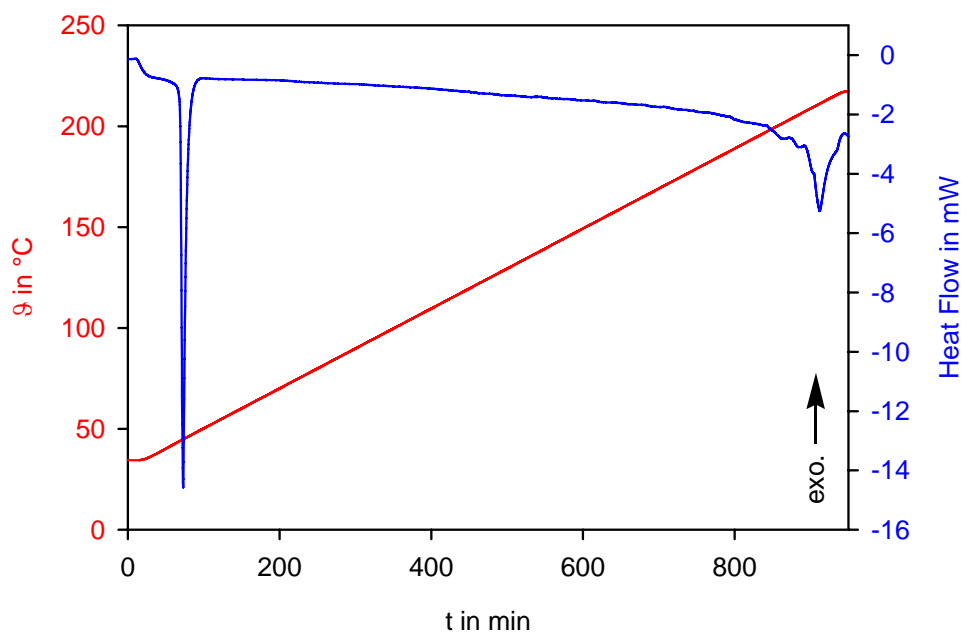


Abbildung 5.15: Wärmefluss (blau) und Temperaturverlauf (rot) während der thermischen Zersetzung von $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$ in der C80. (Heizrate 0,2 K/min)

Triethylamin-Boran

Ergänzungen zu Synthese: Die Synthese wurde sowohl in CH_2Cl_2 , als auch in Hexan und Toluol durchgeführt. Das Addukt wurde stets quantitativ und mit einer Reinheit $>99\%$ erhalten.

Eigenschaften Et_3NBH_3 ist eine farblose, klare Flüssigkeit, die sowohl als reine Verbindung als auch in Lösung über Wochen stabil bleibt. Eine Zersetzung oder Diboranabgabe wurde nicht beobachtet.

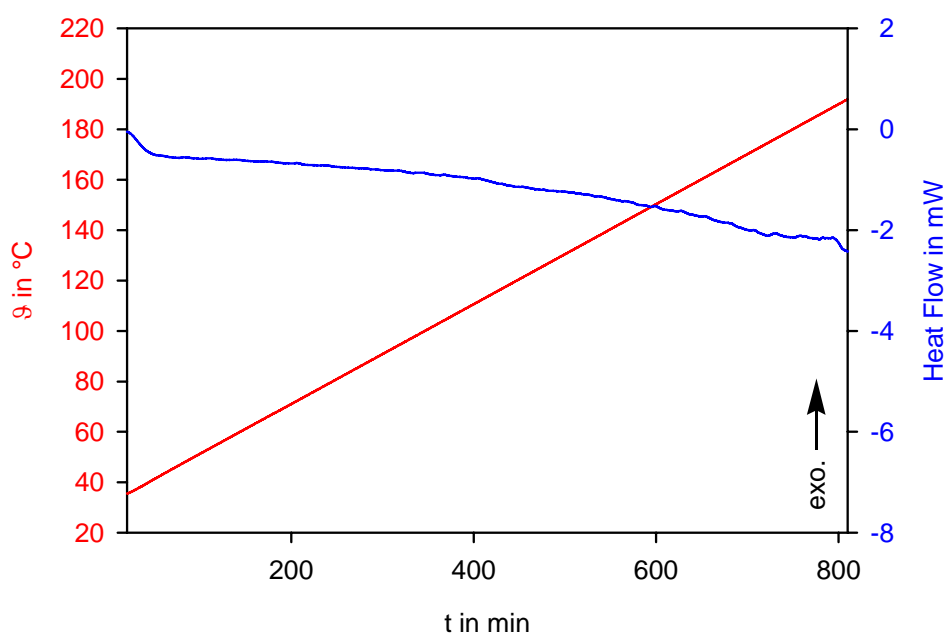


Abbildung 5.16: Wärmefluss (blau) und Temperaturverlauf (rot) während der thermischen Zersetzung von Et_3NBH_3 in der C80. (Heizrate $0,2\text{ K/min}$)

Thermisches Verhalten: In den DSC-Kurven wurde kein deutlicher thermischer Effekt erhalten und die NMR-Spektren nach dem Aufheizen zeigen, dass das Triethylamin-Boran nach dem Heizexperiment nahezu unverändert wieder vorliegt. Lediglich geringe Mengen an Nebenprodukten haben sich gebildet. Die auffälligsten darunter sind ein Dublett bei 45 ppm (15% des Bors) und ein Triplett bei 0 ppm

(1 % des Bors). Das Addukt kann somit als weitestgehend stabil im betrachteten Temperaturbereich bezeichnet werden.

Triethylamin-Hydrochlorid

Ergänzungen zur Synthese: Die Synthese konnte problemlos in allen aufgeführten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Die Ausbeuten waren stets quantitativ und das Produkt zu >99 % rein.

Eigenschaften: Triethylamin-Hydrochlorid ist ein weißer kristalliner Feststoff, der sowohl als reine Substanz, als auch in Lösung stabil ist. Die Eigenschaft vieler HCl-Addukte, bei Lagerung über einen längeren Zeitraum allmählich Chlorwasserstoff an die Gasphase abzugeben, wurde nicht beobachtet.

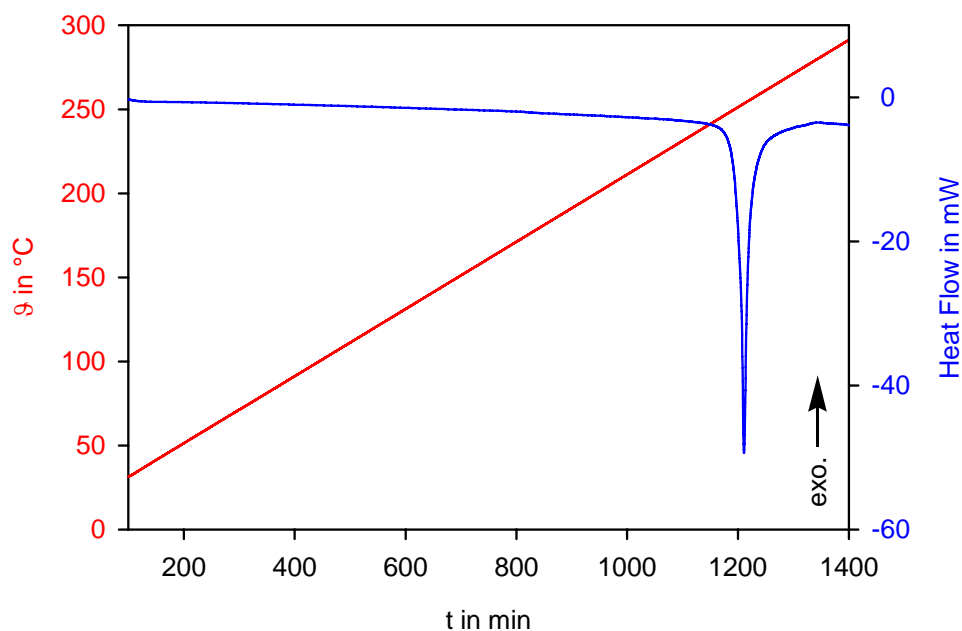


Abbildung 5.17: Wärmefluss (blau) und Temperaturverlauf (rot) während der thermischen Zersetzung von Et_3NHCl in der C80. (Heizrate 0,2 K/min)

Thermisches Verhalten: Triethylamin-Hydrochlorid ist unter Argon bis oberhalb von 200 °C thermisch stabil. Erst ab 230 °C lässt sich mittels DSC ein einzelnes endothermes Signal von $+56,4 \pm 5,7$ kJ/mol beobachten. Weitere Heizexperimente zeigten ein Schmelzen der Substanz zusammen mit Sublimation. Die Rückstände der Aufheizexperimente wurden mittels NMR untersucht. Hierbei wurde deutlich, dass sich aus dem Triethylamin-Hydrochlorid beträchtliche Anteile an Hofmann-Eliminationsprodukten⁵ gebildet haben. IR-Spektroskopische Untersuchungen der Gasphase während des Aufheizvorganges zeigten neben Triethylamin und Ethen auch die Bildung von Ethylchlorid. Chlorwasserstoff hingegen konnte nicht nachgewiesen werden.

N,N-Diethylanilin-Bortrichlorid

Ergänzungen zu Synthese: Aufgrund der thermischen Instabilität des Addukts darf die Temperatur während der gesamten Synthese -30 °C nicht übersteigen. Das Addukt wurde in CH₂Cl₂ hergestellt und das Lösungsmittel direkt aus dem Reaktionsansatz in der Kälte bei einem Druck von 5 Torr abgezogen. Unmittelbar danach gemessene ¹¹B-Spektren wiesen noch einen Adduktgehalt von 93 % auf, welcher aber schnell abnahm.

Eigenschaften: Das Addukt ist ein farbloser, kristalliner Feststoff, welcher sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage zersetzt. Nach 4 Tagen betrug der Adduktanteil im ¹¹B-Spektrum weniger als 75 %. Die Zersetzung wird innerhalb kürzester Zeit (meist schon beim Erwärmen auf 0 °C) an einer beginnenden Gelblichgrünfärbung und der allmählichen Umwandlung des Feststoffes in ein viskoses Öl erkennbar. Untersuchungen der Probe mittels ESI-TOF- und MALDI-MS lieferten nur teilweise auswertbare Massenspektren. Aufgrund der Isotopenmuster überlagern sich viele

⁵Nach einer Stunde bei 300 °C verblieben nur etwa 10–30 % Et₃NHCl unverändert, während bis zu 65 % Et₂NH₂Cl und 3% EtNH₃Cl gebildet wurden.

Signale und sind deswegen nicht eindeutig zuordbar. Eines der drei Hauptsignale gehört zu Et_2PhNH^+ ($m/z=150$). Die beiden anderen sind unbekannt (Abbildung 7.22 im Anhang). In geringen Konzentrationen ließen sich anhand der Massezahlen und Isotopenmuster $\text{Et}_2\text{PhNBCl}_2^+$, $\text{Et}_2\text{PhNBCl}_3$, B_2Cl_4 und $(\text{Et}_2\text{PhN})_2\text{BCl}_2^+$ nachweisen. Die höchsten Massezahlen in den Spektren befanden sich oberhalb von 500 amu was für verschiedene Aminaustauschreaktionen am Bor spricht. In den ^1H - und ^{11}B -Spektren konnten 10–40 % p-Borylierungsprodukte durch BCl_3 festgestellt werden.

In gelöstem Zustand findet die Zersetzung in noch stärkerem Maße statt. Nach einer Woche hat sich das Addukt zu 90–100 % zersetzt. Dabei ist der Zersetzungsgrad unabhängig vom Lösungsmittel. In Toluol bilden die Zersetzungsprodukte aufgrund ihrer ionischen Beschaffenheit eine ölige Unterphase, während bei halogenierten Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel keine Phasentrennung auftrat.

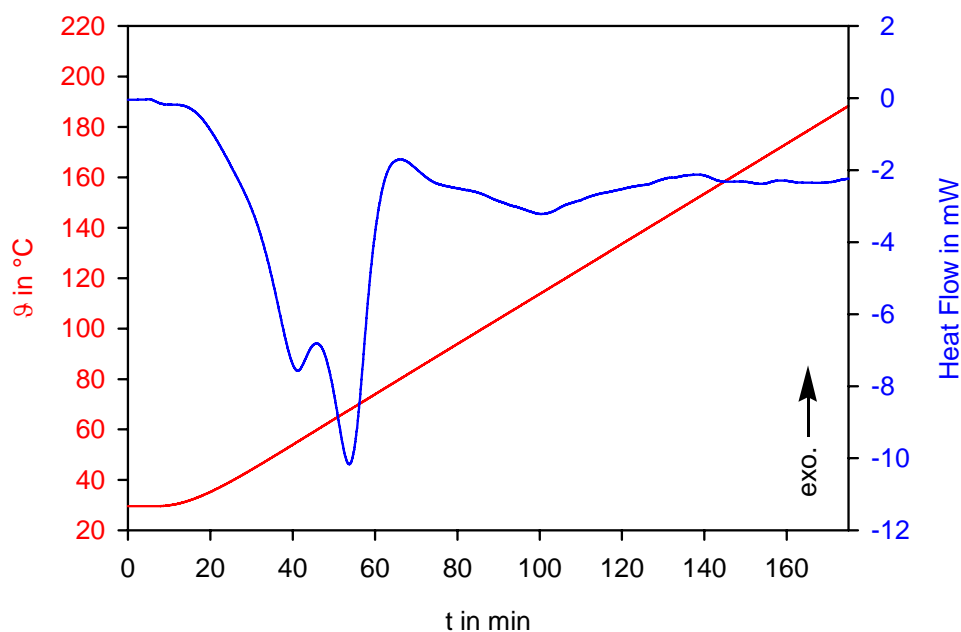


Abbildung 5.18: Wärmefluss (blau) und Temperaturverlauf (rot) während der thermischen Zersetzung von $\text{Et}_2\text{PhNBCl}_3$ in der C80. (Heizrate 1 K/min)

Thermisches Verhalten: Von einer Charge frisch hergestelltem Addukt, wurden DSC-Messungen und Heiztischexperimente durchgeführt. Die DSC-Kurve zeigt zwei bis drei sich überlagernde endotherme Signale von 30–75 °C (in Summe +30 kJ/mol) welche von einem breitgezogenem Signal gefolgt werden (75 °C, ca. +8 kJ/mol). Die Heiztischexperimente ergaben, dass die Probe während der ersten Signale schmilzt. Mit weiterem Aufheizen erstarrte die Schmelze wieder, bis sie bei 75 °C in ein zähflüssiges Öl überging, was mit weiterem Aufheizen unverändert blieb. NMR-Messungen der Probe in CDCl_3 nach dem Abkühlen ergaben, dass sich das Addukt vollständig umgewandelt hat. Als Hauptprodukt wurde $\text{Et}_2\text{PhNH}^+\text{BCl}_4^-$ und in geringeren Mengen auch p-Borylierungsprodukte erhalten (Siehe Spektren S. 233).

N,N-Diethylanilin-Dichlorboran

Ergänzungen zu Synthese: Das Addukt konnte aufgrund von Austauschgleichgewichten mit den Diammoniaten von BCl_3 - bzw. BHCl_2 - und dem BH_2Cl -Addukt nur mit einer Ausbeute von 33 % und einer Reinheit von 80 % erhalten werden. Die eigentliche Synthese erfolgte in einer 1 M BCl_3 -Toluollösung, zu der die stöchiometrischen Mengen an N,N-Diethylanilin und N,N-Diethylanilin-Boran zugegeben wurde. Nach vierstündigem Erhitzen auf 110 °C wurde das Produkt aus der Toluolphase mit Pentan extrahiert. Weitere Extraktionsversuche brachten keine Reinheitserhöhung, so dass hier von einem Austauschgleichgewicht zwischen den einzelnen Komponenten ausgegangen werden muss.

Eigenschaften: Das Produkt wurde als farbloses viskoses Öl erhalten und zersetzte es sich innerhalb weniger Tage zu $[\text{Et}_2\text{PhN}]_2\text{BCl}_2\text{BCl}_4$, $[\text{Et}_2\text{PhN}]_2\text{BCl}_2\text{BHCl}_3$ und $\text{Et}_2\text{PhNBH}_2\text{Cl}$. Letzteres kristallisierte aus dem Öl aus und verschob das Gleichgewicht in Richtung der Zersetzungsprodukte. In Lösung zersetzt sich das Addukt schneller; wobei auch hier Löslichkeitsgleichgewichte Einfluss besitzen. Nach 7 Tagen haben sich in stark verdünnter Lösung 50–60 % umgewandelt.

Thermisches Verhalten: Die thermische Zersetzung des Adduktes beginnt oberhalb von 140 °C und startet mit einem endothermen Effekt, welcher von einem exothermen Signal gefolgt wird. Aufgrund der Überlagerung beider Signale lassen sich keine sinnvollen Angaben zu deren Intensität machen. Bei einer Heizrate von 1 K/min (Abbildung 5.19) beginnt das endotherme Signal bei 145 °C und besitzt bei 182–183 °C seine größte Intensität, ehe es in das exotherme Signal übergeht.

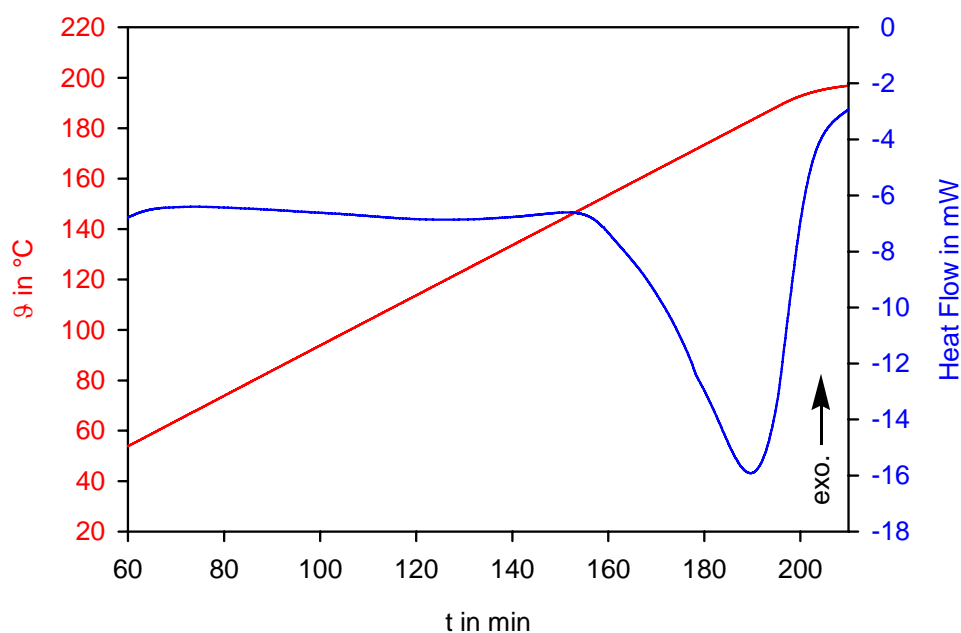


Abbildung 5.19: Wärmefluss (blau) und Temperaturverlauf (rot) während der thermischen Zersetzung von $\text{Et}_2\text{PhNBHCl}_2$ in der C80. (Heizrate 1 K/min)

Von der Verbindung nach dem Aufheizen wurden ^1H -, ^{13}C - und ^{11}B -Spektren in CDCl_3 und Toluol aufgenommen (Siehe Anhang S. 234). Sie zeigen die vollständige Zersetzung des Adduktes an. Eindeutig identifizierte Hauptprodukte sind Et_2PhNH^+ (ca. 50 %), BCl_4^- (13 % des Bors) und in der p-Position substituierte Amine bzw. Aminaddukte. Die Art des bzw. der Substituenten konnte aufgrund fehlender Vergleichsdaten nicht eindeutig bestimmt werden. Mehrere intensive Resonanzen im ^{11}B -Spektrum zwischen 25 und 45 ppm deuten aber auf BHC_2 - bzw. BH_2C -Gruppen hin, bei denen es sich um die Substituenten handeln könnte. Signale in diesem Be-

reich könnten allerdings auch von BN_2H -Gruppen stammen. Ein kleines ^{11}B -Signal bei 77 ppm (0,6 %) deutet auf borylierte Alkylreste vom Typ R_2BCl bzw. R_3B hin.

N,N-Diethylanilin-Monochlorboran

Ergänzungen zu Synthese: Nach vierstündigem Erhitzen der im stöchiometrischen Verhältnis vorgelegten Reaktionspartner in Toluol auf 110 °C, wurde das Addukt mit dem je 0,5-fachen Volumen an Pentan bei -78 °C in fünf Chargen extrahiert, wobei die erste Extraktionscharge verworfen wurde. Die übrigen vier Chargen wurden vereinigt und auf die Hälfte eingeeengt. Das Produkt kristallisierte aus und wurde abfiltriert und mit kaltem Pentan gewaschen. Die Ausbeute betrug 75 % und die Reinheit 82 %.

Eigenschaften: Bei dem Addukt handelt es sich um einen farblosen kristallinen Feststoff, der unter Inertgas bei Raumtemperatur nicht lange haltbar ist (10–20 % Zersetzung pro Woche). In Lösung zersetzt sich das Addukt schneller (bis zu 45 % pro Woche).

Thermisches Verhalten: Die DSC-Signale der thermischen Zersetzung sind ähnlich denen des BHCl_2 -Adduktes. Nur erscheint das Peakmaximum des endothermen Signals bei höheren Temperaturen (etwa 195 °C).

Die in CDCl_3 aufgenommenen NMR-Spektren der Reste nach dem Aufheizen zeigen, dass die Anzahl der gebildeten Verbindungen wesentlich höher sind als beim BHCl_2 -Addukt (Seite 235). Allein in der Methylregion des ^{13}C -Spektrums lassen sich sechs verschiedene Signale auflösen. Im ^{11}B -Spektrum wurden neben einigen zusätzlichen Signalen wieder dieselben erhalten wie beim BHCl_2 -Addukt. Aufgrund des geringeren Chloridgehaltes beträgt der BCl_4^- -Anteil hier nur ca. 5 %. Auch der Anteil von Et_2PhNH^+ ist geringer. Dafür hat sich die Intensität des 77 ppm Signals, welches auf

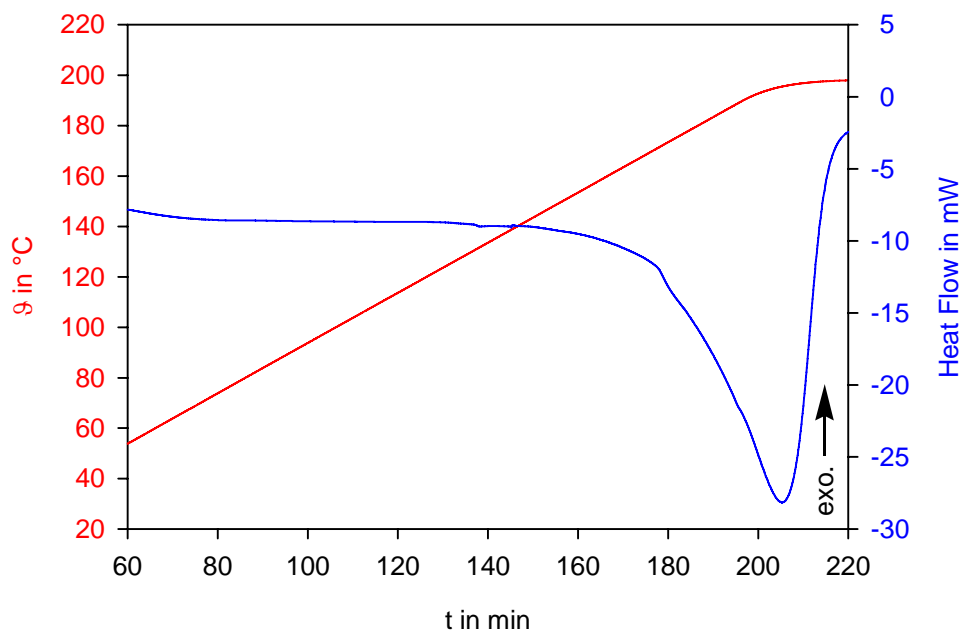


Abbildung 5.20: Wärmefluss (blau) und Temperaturverlauf (rot) während der thermischen Zersetzung von $\text{Et}_2\text{PhNBH}_2\text{Cl}$ in der C80. (Heizrate 1 K/min)

Borylierung eines Alkylrests hinweist, auf 3 % erhöht. Hauptkomponente im Borspektrum ist ein Signal bei 45 ppm (70 %), welches analog dem des BHCl_2 -Addukts nicht ohne weiteres zuordnen ist. Weiterhin ist ein Dublett geringer Intensität (1,4 %) zu erkennen, welches auf kleine Mengen an BHCl_2 -Addukt zurückzuführen ist. Im ^1H -Spektrum ist ersichtlich, dass der Anteil der p-substituierten Spezies größer ist als beim BHCl_2 -Addukt.

N,N-Diethylanilin-Boran

Ergänzungen zu Synthese: Die Synthese wurde mit einem 1,3-fachen Überschuss an $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$ in CH_2Cl_2 durchgeführt. Das Produkt wurde quantitativ und mit hoher Reinheit erhalten (>98 %). Das Lösungsmittel sollte im Vakuum in der Kälte entfernt werden, da sonst aufgrund der instabilen B-N Bindung die Tendenz zur Diboranabgabe besteht.

5 Ergebnisse

Eigenschaften: Das Addukt ist eine klare, farblose bis schwachgelbe, ölige Flüssigkeit, die in verschlossenen Gefäßen über einen längeren Zeitraum lagerbar ist.

Thermisches Verhalten: In der C80 wurden zwei sich überlagernde endotherme Signale bei niedrigen Temperaturen detektiert. Das erste Signal, bei dem es sich um ein Artefakt handelt⁶, tritt bei 40 °C auf und geht in das zweite Signal (0,7 kJ/mol) unbekannten Ursprungs über. Bei etwa 106,4 °C setzt das exotherme Hauptsignal ein (-20,6 kJ/mol), welches größtenteils auf die Freisetzung von Diboran zurückzuführen ist. Entsprechend wiesen die NMR-Spektren der Reste als Hauptprodukt (>90 %) Diethylanilin aus. Wenige kleine Signale (<5 %) im ¹H- bzw. ¹³C-Spektrum ließen sich aufgrund fehlender Referenzen nicht eindeutig zuordnen, aber das ¹¹B-Spektrum lässt aufgrund der Lage der Signale auf dreifach koordiniertes Bor (34,3 ppm) bzw. Arylborylierungsprodukte (47,5 ppm) schließen.

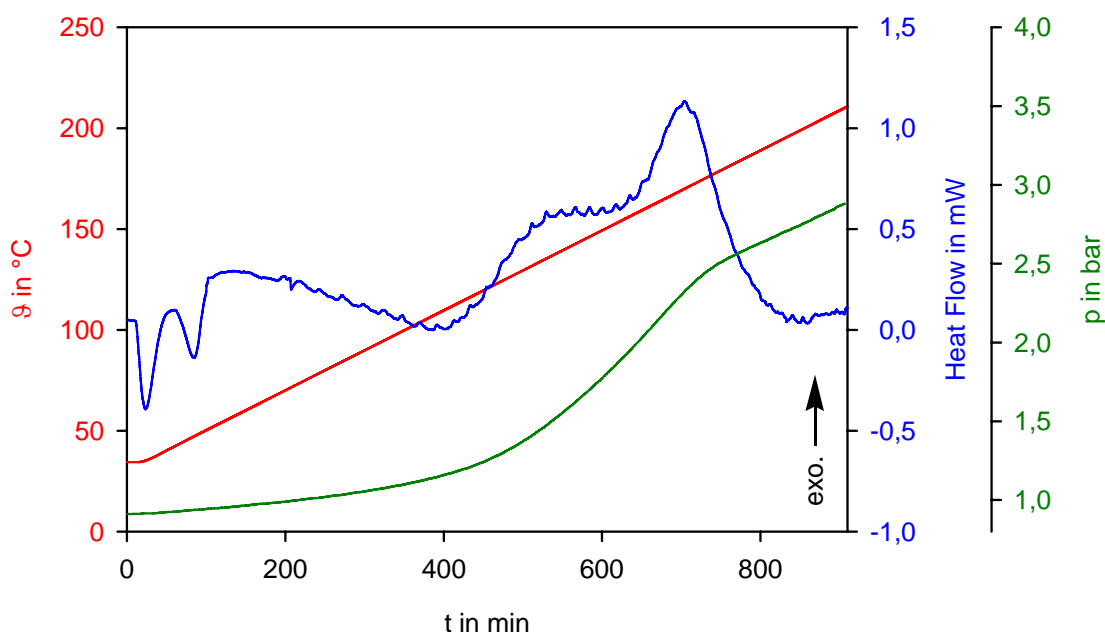


Abbildung 5.21: Wärmefluss (blau), Temperaturverlauf (rot) und Druckkurve (grün) während der thermischen Zersetzung von $\text{Et}_2\text{PhNBH}_3$ in der C80. (Heizrate 0,2 K/min)

⁶Der sogenannte „Umschalteffekt“ tritt auf, wenn die Heizleistung verändert wird. Hier handelt es sich um den Übergang einer Isotherme bei 30 °C zum Aufheizen mit 0,2 K/min.

N,N-Diethylanilin-Hydrochlorid

Ergänzungen zu Synthese: Die Synthese lässt sich analog der des Triethylamin-Hydrochlorids durchführen. Die Ausbeuten waren stets quantitativ bezüglich des eingesetzten Amins und die Reinheit >99 %.

Eigenschaften: Das Addukt ist ein weißer kristalliner Feststoff, der über einen längeren Zeitraum stabil ist. Auch in Lösung wurde keine Zersetzung oder HCl-Abspaltung beobachtet.

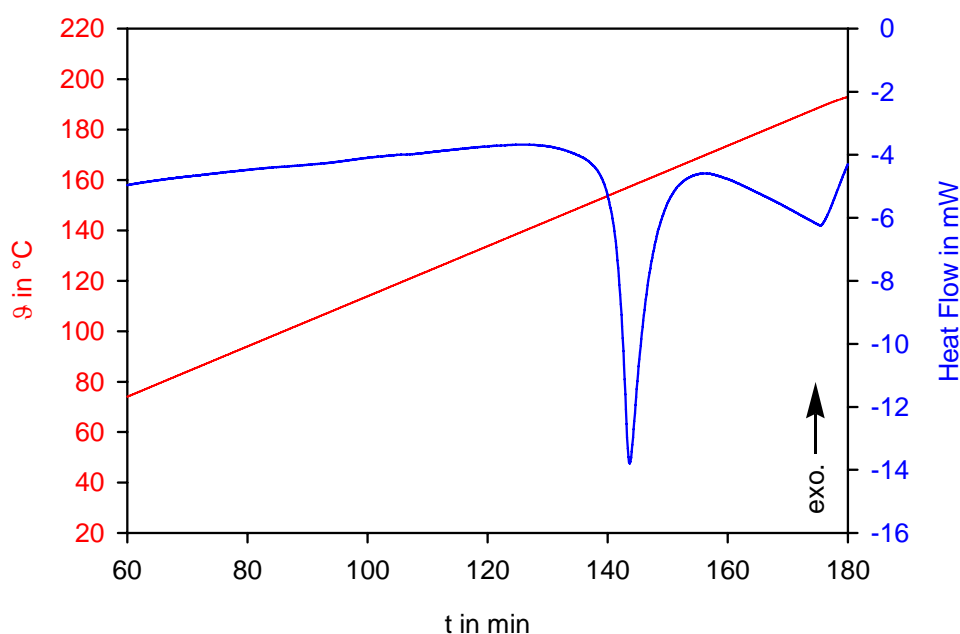


Abbildung 5.22: Wärmefluss (blau) und Temperaturverlauf (rot) während der thermischen Zersetzung von Et_2PhNHCl in der C80. (Heizrate 1 K/min)

Thermisches Verhalten: Beim Erhitzen von Diethylanilin-Hydrochlorid in der DSC treten ab 120 °C zwei endotherme Signale (Abbildung 5.22) auf wobei der erste einem Schmelzvorgang zuzuordnen ist. Das Schmelzen ist überlagert von der Sublimation und der Zersetzung des Adduktes. So konnten in der Gasphase während

des Heizens HCl und in den Rückständen nach dem Aufheizen die Hydrochloride von N-Ethylanilin und N,N-Diethylanilin nachgewiesen werden. Oberhalb von 200 °C setzen vielfältige sich überlagernde Zersetzungsreaktionen ein.

BN-Addukte des N-Ethyldiphenylamins

N-Ethyldiphenylamin bildet keine stabilen BCl₃- und BH₃- Addukte. Die zweite Phenylgruppe setzt die Basizität des Amins offenbar so stark herab, dass die Borkomponenten nicht mehr koordinieren können. Die Synthesen wurden in Toluol, CHCl₃, CH₂Cl₂, Hexan und Pentan durchgeführt und bei keiner der Synthesen ließ sich verhindern, dass größere Anteile der jeweiligen Borkomponente zusammen mit dem Lösungsmittel entfernt wurden.

Beim Versuch, dass Bortrichlorid-Addukt herzustellen, bildete sich bereits in der Kälte ein gelber ölig-zäher Feststoff, der sich nach kurzer Zeit dunkelgrün färbte. NMR-Spektren des in CDCl₃ gelösten Feststoffes zeigten, dass eine p-Borylierung stattgefunden hatte: im ¹¹B-Spektrum wurden BCl₄⁻ (7 ppm) und Aryl-B-Verbindungen (52 ppm) nachgewiesen und im ¹H erschienen zwei Dubletts bei 6,65 und 7,91 ppm (siehe Spektren S. 237). Hinweise auf Mehrfachborylierung wurden nicht gefunden.

Das üblicherweise verwendete BH₃ · Me₂S konnte beim Versuch der Synthese des BH₃-Adduktes nicht zur Reaktion gebracht werden. Offenbar ist Me₂S ein stärkerer BH₃-Akzeptor als das Amin. Deswegen wurde frisch erzeugtes B₂H₆ direkt in die Aminlösung geleitet. NMR-Spektren dieser Reaktionslösungen zeigten nur freies Amin in Gegenwart von gelöstem Diboran. Auch bei Tieftemperaturmessungen bis -50 °C wurde keine Adduktbildung detektiert. Auf Versuche, die teilhydrierten Addukte herzustellen, wurden deswegen verzichtet.

N-Ethyldiphenylamin-Hydrochlorid

Ergänzungen zu Synthese: Die Synthese erfolgte analog den anderen Hydrochloriden. Als Lösungsmittel erwies sich aufgrund seiner Flüchtigkeit Pentan als am besten. Bei Verwendung anderer Lösungsmittel (CHCl_3 , Toluol, Hexan) wurde bei deren Entfernung im Vakuum HCl mit ausgetrieben.

Eigenschaften: Das Hydrochlorid ist ein kristalliner weißer Feststoff, der bei längerer offener Lagerung HCl abgibt. Im Vakuum verläuft die HCl-Abgabe auch bei Raumtemperatur quantitativ.

Thermisches Verhalten: Beim Aufheizen von Ethyldiphenylamin-Hydrochlorid in der C80 wurden zwei sich teilweise überlagernde endotherme Effekte oberhalb von 90 °C detektiert (Abbildung 5.23).

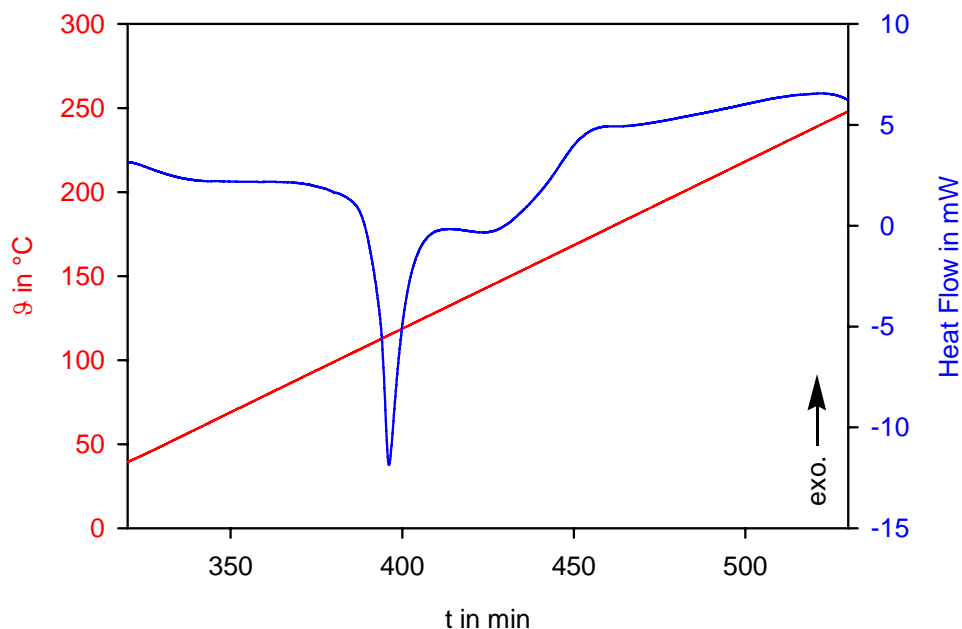


Abbildung 5.23: Wärmefluss (blau) und Temperaturverlauf (rot) während der thermischen Zersetzung von EtPh_2NHCl in der C80. (Heizrate 1 K/min)

5 Ergebnisse

Die ermittelten Enthalpien betragen für den ersten Effekt +25 kJ/mol und für den zweiten, verbreiterten Effekt +10 kJ/mol. Thermogravimetrische Messungen zeigten einen vollständigen Masseverlust noch vor dem Erreichen von 200 °C bei einer Heizrate von 1 K/min, der sich in zwei Stufen zerlegen und den beiden thermischen Effekten zuordnen lässt. Der ersten Stufe liegt ein Masseverlust von 16 % zugrunde, was exakt der Abspaltung von HCl entspricht. Diese wurde in der Gasphase mittels IR nachgewiesen. Die zweite Stufe lässt sich als Verdampfung des verbliebenen Amines interpretieren. Beim Aufheizen der Probe auf über 200 °C, tritt zum Teil Ethylenabspaltung unter Bildung von Diphenylamin auf. Das Hydrochlorid des Diphenylamins konnte bei diesen Temperaturen nicht mehr nachgewiesen werden.

BN-Addukte des Triphenylamins

Auch Triphenylamin bildete keine BN-Addukte. Mit der Zugabe von Bortrichlorid bei -78 °C setzte sofort eine starke Dunkelgrünfärbung ein. Nach Entfernen des Lösungsmittels (CH₂Cl₂, Hexan oder Pentan) wurde ein brauner Feststoff erhalten. Mittels NMR konnte auch bei -50 °C nur Triphenylamin zusammen mit freiem BCl₃ und Spuren von unbekannten Borverbindungen (Signale bei 25 und 31 ppm im ¹¹B-Spektrum) nachgewiesen werden. Lagerung dieses Feststoffes in Toluol über einen längeren Zeitraum führte zur Bildung eines farblos kristallinen Solvates von [Ph₃NH⁺][BCl₄⁻] (Abbildung 5.24). Hinweise auf Borylierungsreaktionen wurden nicht gefunden.

Triphenylamin-Hydrochlorid

Aus der Lösung fällt das Addukt nach HCl · Et₂O Zugabe in der Kälte bei -78 °C als farbloser Feststoff aus, der sich beim Erwärmen auf ca. -30 °C wieder in Amin und HCl zersetzt. Das Addukt konnte nicht isoliert werden, da auch bei niedrigeren Temperaturen immer HCl zusammen mit dem Lösungsmittel entfernt wurde.

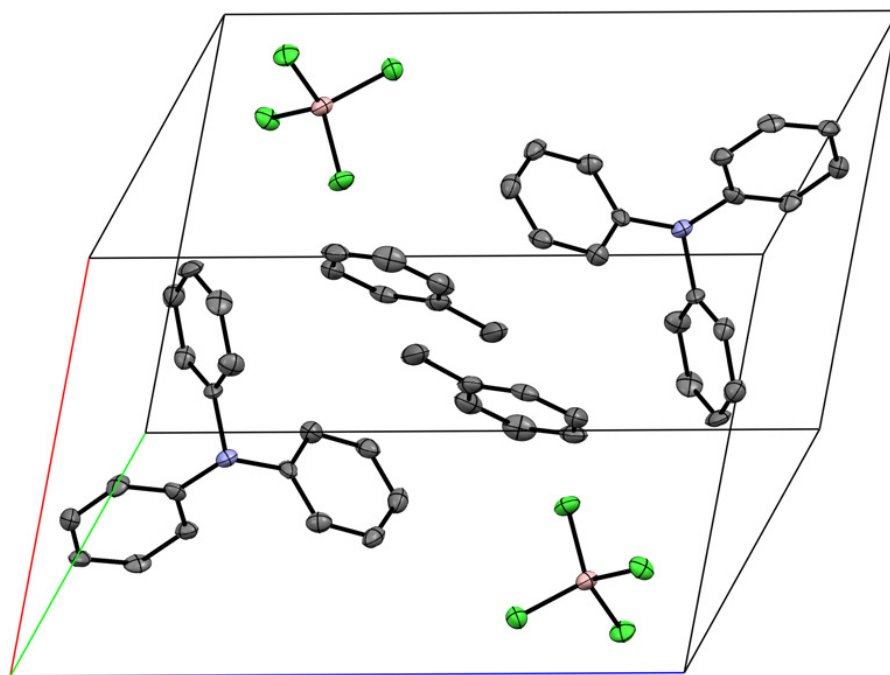


Abbildung 5.24: Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{NHBCl}_4 \cdot \text{Toluol}$ (schwarz: C, grün: Cl, rot: B, blau: N, Gitterachsen a: rot b: grün c: blau, Wasserstoffe wurden vernachlässigt)

Formel: $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{BCl}_4\text{N}$, $M = 491 \text{ g/mol}$, Raumgruppe: P-1, $a = 9,4352 \pm 0,0009 \text{ \AA}$, $b = 9,7217 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c = 15,1665 \pm 0,0016 \text{ \AA}$, $\alpha = 84,204 \pm 0,005^\circ$, $\beta = 76,795 \pm 0,005^\circ$, $\gamma = 64,119 \pm 0,005^\circ$, $Z = 2$, $V = 1218,5 \pm 0,2 \text{ \AA}^3$, $D_c = 1,338 \text{ g/cm}^3$. Weitere Details auf Seite 184.

Weitere untersuchte Verbindungen:

Diazabicyclo [2.2.2]-octan (DABCO) wurde auf seine Eignung zur Hydrierung untersucht. Das HCl-Addukt wurde synthetisiert und sein thermische Verhalten kalorimetrisch verfolgt. DABCO bildet aufgrund seiner Zweizähigkeit ein Diamoniumsalz. In der DSC-Kurve sind die beiden entsprechenden Signale (177°C , 13 kJ/mol bzw. 203°C , 7 kJ/mol) zu sehen, bei denen der Chlorwasserstoff wieder abgegeben wird. NMR-Spektren der Reste nach dem Aufheizen zeigten, dass eine reine HCl-Abgabe ohne Zersetzung des Amins vorliegt.

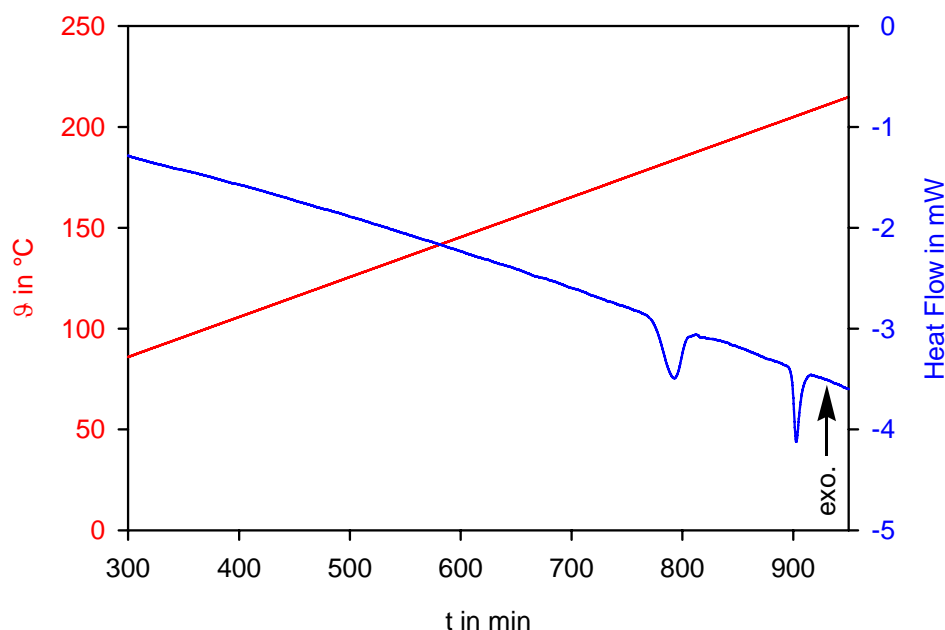


Abbildung 5.25: Wärmefluss (blau) und Temperaturverlauf (rot) während der thermischen Zersetzung von DABCO-HCl in der DSC 80. (Heizrate 0,2 K/min)

Auch mit BCl_3 und „ BH_3 “ bildet DABCO Addukte. Je nach stöchiometrischen Verhältnis sind auch wieder Bisaddukte herstellbar. Beide Arten von BCl_3 -Addukten erwiesen sich aber für die Hydrierung als ungeeignet. Ein Hydrierungsansatz in Toluol mit Et_3SiH als Hydrierungsreagenz ergab nach 18 Stunden bei 80 $^{\circ}\text{C}$ nur 35 % BHCl_2 -Addukt, während noch 65 % Ausgangsstoff unverändert vorlagen. Mit Wasserstoff (40 bar) zeigte sich nach 7 Tagen bei 60 $^{\circ}\text{C}$, selbst in Gegenwart des Wilkinson-Katalysators, keine Reaktion.

Das HCl-Addukt von **1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin** ist ein farbloser kristalliner Feststoff, der oberhalb von 100 $^{\circ}\text{C}$ Chlorwasserstoff abgibt (106 $^{\circ}\text{C}$ bei 1 K/min). Überlagert wird diese Reaktion vom Verdampfen des entstehenden Amins, so dass sich für beide Reaktion eine summierte Reaktionsenergie von 29 kJ/mol ergibt (Abbildung 5.26).

Bei der Reaktion des Amins mit BCl_3 konnte kein eindeutiger Hinweis auf eine BN-Adduktbildung gefunden werden. Im ^{11}B -Spektrum wurde ein Signal bei 6,8 ppm

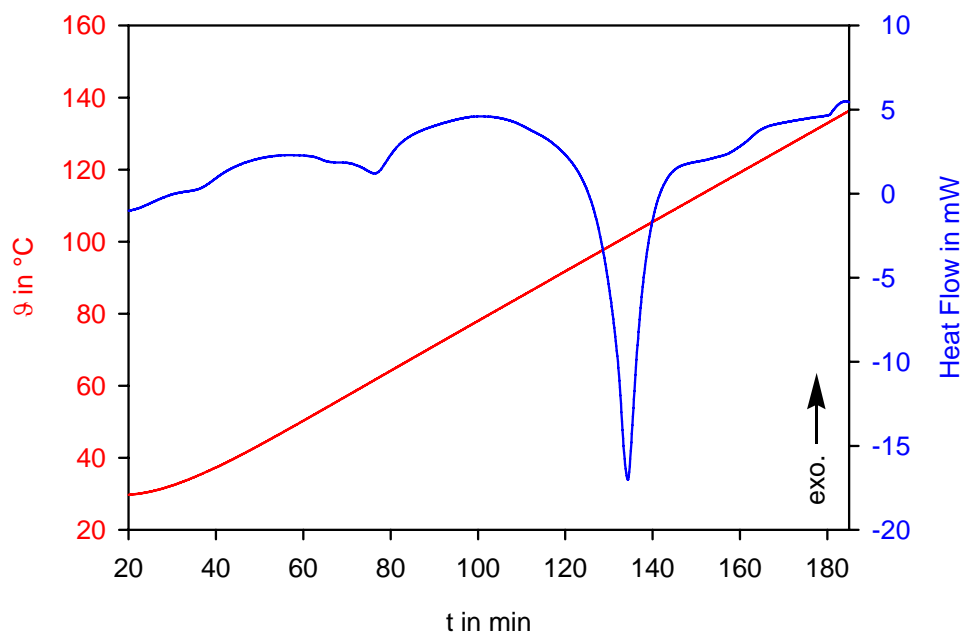


Abbildung 5.26: Wärmefluss (blau) und Temperaturverlauf (rot) bei der thermischen Zersetzung von 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-Hydrochlorid in der C80. (Heizrate 1 K/min)

detektiert, was für ein Trialkylamin- BCl_3 -Addukt zu stark hochfeldverschoben ist. Das Hauptprodukt der Reaktion (65 %) lieferte ein Dublett bei 32,6 ppm. Die Entstehung von BH-Spezies lassen sich nur dadurch erklären, dass die Alkylreste desamins angegriffen wurden. Autoklavenexperimente mit H_2 gaben keinen Hinweis auf eine Reaktion mit Wasserstoff. Das Amin ist daher für die Hydrierung ungeeignet.

Bei dem HCl-Addukt von **Ethyldiisopropylamin** handelt es sich um einen farblosen kristallinen Feststoff. Bei allen Synthesen ($-78\text{ }^\circ\text{C}$, in Diethylether bzw. CH_2Cl_2) wurde ein zunächst ein zähes Öl erhalten, aus dem sich über Monate die Kristalle abschieden. Weitere Experimente mit diesem auch als „Hünigs-Base“ bezeichnetem Amin wurden verworfen, da sich das Amin in Gegenwart von BCl_3 schon in der Kälte zersetzt. Im ^{11}B -Spektrum ließen sich unmittelbar nach der Synthese bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ BCl_4^- -Ionen und größere Mengen an BHCl_2 - und BH_2Cl -Verbindungen finden. Erfolgte die Synthese bei Raumtemperatur nahm der Anteil an BH_2Cl -Spezies stark zu. NMR-Spektren der wässrig aufgearbeiteten Reaktionslösung zeigen sehr viele Signale. Darunter befanden sich die von Isopropylamin und Aceton. Daraus lässt sich

5 Ergebnisse

schließen, dass BCl_3 eine Alkylgruppenabspaltung (besonders die Isopropylgruppen) unter Bildung von BH-Spezies bewirkt hat. Für Hydrierungsexperimente ist dieses Amin nicht geeignet.

2,6-Diisopropyl-N,N-dimethylanilin bildet ein HCl -Addukt, welches offenbar eine Tieftemperaturmodifikation besitzt. Der weiße Feststoff, der sich in Diethylether bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bildete, zerfloss bei etwa $-20\text{ }^\circ\text{C}$, um bei $10\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle zu bilden. DSC-Messungen zeigten zwei sich überlagernde endotherme Signale ab $129\text{ }^\circ\text{C}$ (33 kJ/mol), bei denen es sich um die HCl -Abgabe handelt, die vom Verdampfen desamins gefolgt wird (Abbildung 5.27). Aufgrund eines während der Messung aufgetretenen Lecks in der Messzelle ist in der DSC-Kurve ein Artefakt bei 63 min aufgetreten. Der mit der HCl -Abspaltung einhergehende Druckanstieg ist dennoch klar erkennbar.

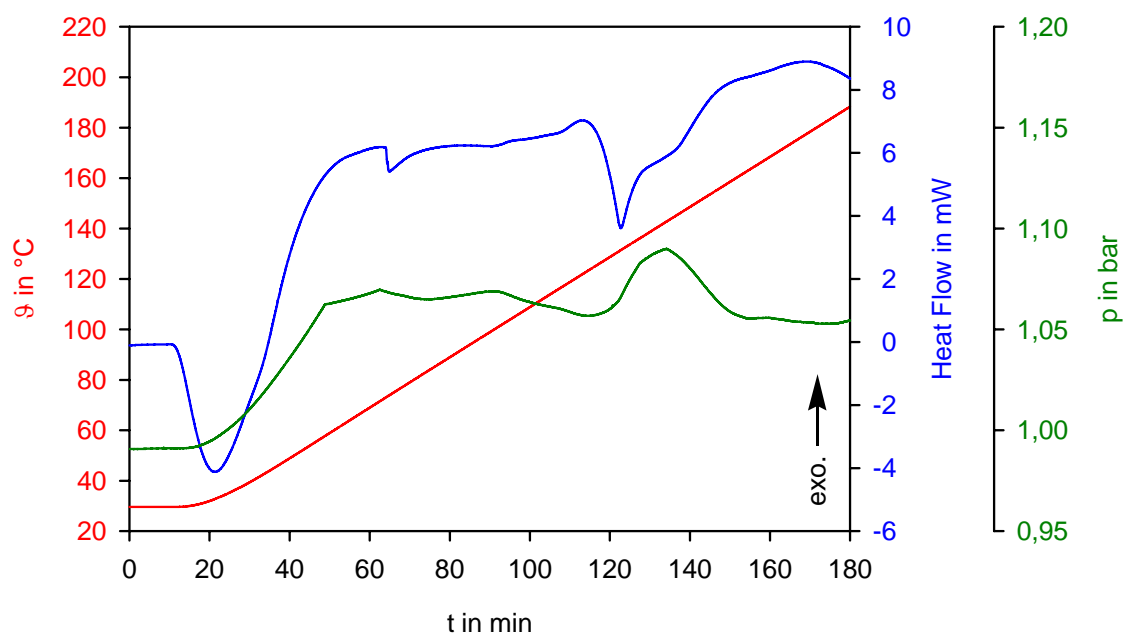


Abbildung 5.27: Wärmefluss (blau), Temperaturverlauf (rot) und Druckkurve (grün) während der thermischen Zersetzung von 2,6-Diisopropyl-N,N-dimethylanilin-Hydrochlorid in der C80. (Heizrate 1 K/min)

2,6-Diisopropyl-N,N-dimethylanilin bildet kein BCl_3 -Addukt. Es konnten in den ^{11}B -Spektren der Reaktionslösung nur freies BCl_3 und geringe Mengen einer unbekannten Verbindung mit dreifach koordiniertem Bor ($31,8\text{ ppm}$) detektiert werden. Ein

Hydrierungsversuch dieser Reaktionslösung (CH_2Cl_2) mit Wasserstoff (40 bar) bei 60 °C führte nach 7 Tagen zur Bildung größerer Mengen BCl_4^- -Ionen und einer unbekannten Verbindung (16,4 ppm im ^{11}B -Spektrum). Geringe Mengen (3 %) eines BHCl_2 -Adduktes ließen sich erkennen.

N-Benzyl-N-methylanilin verhält sich bezüglich der Adduktbildungseigenschaften ähnlich, wie N,N-Diethylanilin. So bildet es auch Addukte mit BCl_3 und HCl , wobei das BCl_3 -Addukt sich langsam zersetzt (Auftreten von Signalen von BCl_4^- -Ionen und bei Erwärmen auch von Aryl-Bor-Gruppen). Das Hydrochlorid ist bis oberhalb von 100 °C stabil, ehe die HCl -Abspaltung einsetzt (Abbildung 5.28).

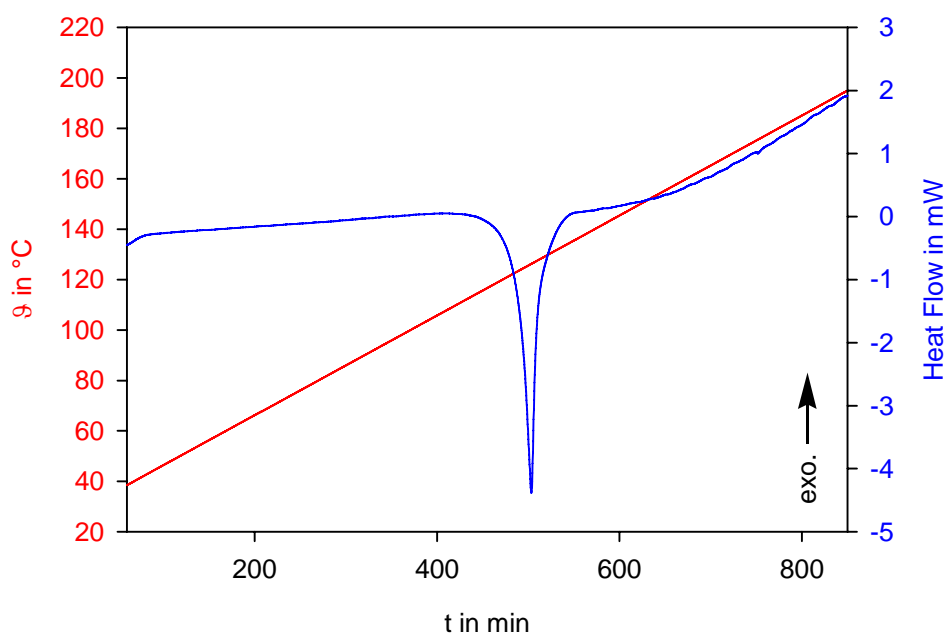


Abbildung 5.28: Wärmefluss (blau) und Temperaturverlauf (rot) während der thermischen Zersetzung von N-Benzyl-N-methylanilin-Hydrochlorid in der C80. (Heizrate 0,2 K/min)

N,N-Dimethylanilin verhält sich ebenfalls ähnlich dem N,N-Diethylanilin. Es bildet sowohl BCl_3 - als auch HCl -Addukte. Die HCl -Abgabe erfolgt bei ähnlichen Temperaturen wie bei Diethylanilin-Hydrochlorid. Das BCl_3 -Addukt ist etwas stabiler als das des N,N-Diethylanilins, färbt sich aber innerhalb von 24 h bräunlich und bildet BCl_4^- -Ionen. Die Hydrierung mit Wasserstoff im Autoklaven führt zu ähnlichen Produkten mit ähnlichen Ausbeuten wie bei N,N-Diethylanilin.

5 Ergebnisse

Von **2,6-Ditertbutylpyridin** wurde versucht, das BCl_3 und das HCl -Addukt herzustellen. Das HCl -Addukt konnte in reiner Form isoliert werden. Es handelt sich um einen weißen Feststoff, der bei längerer offener Lagerung HCl abgibt. Im Vakuum bei Raumtemperatur ist es möglich, den Chlorwasserstoff vollständig vom Amin zu entfernen. Eine C80-Messung mit angeschlossenem Drucksensor ergab, dass sich das Addukt bei etwa $100\text{ }^\circ\text{C}$ zersetzt (Abbildung 5.29).

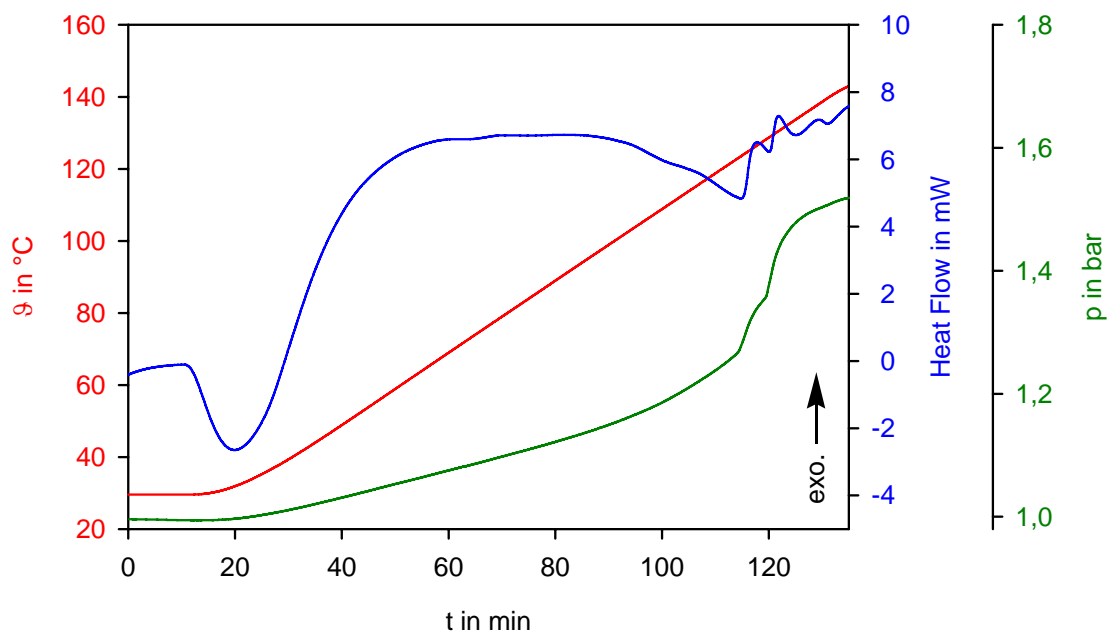


Abbildung 5.29: Wärmefluss (blau), Temperaturverlauf (rot) und Druckkurve (grün) während der thermischen Zersetzung von 2,6-Ditertbutylpyridin-Hydrochlorid in der C80. (Heizrate 1 K/min)

Ab $80\text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein langgezogenes endothermes Signal detektiert, welches bei $120\text{ }^\circ\text{C}$ von mehreren exothermen Signalen überlagert wird. Besonders die exothermen Effekte werden von einem starken Druckanstieg begleitet, was auf die einsetzende HCl -Abgabe hindeutet. Auf die Bildung eines BCl_3 -Adduktes mit 2,6-Ditertbutylpyridin gab es keine Hinweise. Die Synthese wurde in CH_2Cl_2 durchgeführt und neben dem Signal von freiem BCl_3 konnten, ähnlich wie bei 2,6-Diisopropyl-N,N-dimethylanilin, nur Spuren einer unbekannten dreifach koordinierten Borverbindung ($31,9\text{ ppm}$) im ^{11}B -Spektrum festgestellt werden.

Die HCl - und BCl_3 -Adduktsynthesen von **N-Methyldiphenylamin** zeigten große

Ähnlichkeiten zu den bereits beschriebenen von N-Ethyldiphenylamin. Das Bortrichlorid-Addukt war nicht isolierbar, da es sich noch in der Kälte zu Borylierungsprodukten zersetzte. Das HCl-Addukt ist ein farbloser kristalliner Feststoff. Die DSC-Kurve des N-Methyldiphenylamin-Hydrochlorids ist in Abbildung 5.30 dargestellt.

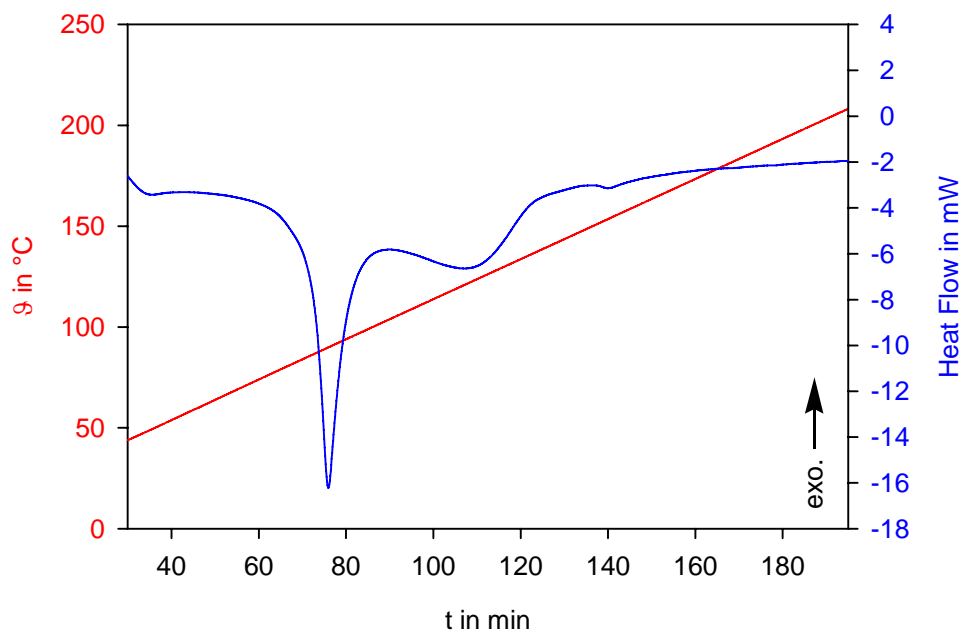


Abbildung 5.30: Wärmefluss (blau) und Temperaturverlauf (rot) während der thermischen Zersetzung von N-Methyldiphenylamin-Hydrochlorid in der C80. (Heizrate 1 K/min)

Es lassen sich zwei sich überlagernde Effekte erkennen. Bei dem ersten scharfen Signal handelt es sich um die Chlorwasserstoffabgabe (67 °C, 21 kJ/mol). Das zweite Signal sollte in Analogie zu N-Ethyldiphenylamin auf das Verdampfen des Amins zurückzuführen sein. Die Stabilitäten beider Addukte sind ähnlich, wobei bei dem Methylderivat die Aminzersetzung geringer ist. Das Amin konnte nach dem Aufheizen wieder zurückgewonnen werden. Auch hier ist die HCl-Abgabe im Vakuum bereits bei Raumtemperatur möglich.

N,N-Dimethyl- α -naphthylamin-Hydrochlorid, ein farbloser kristalliner Feststoff, wurde isoliert und in der DSC zersetzt. Die HCl-Abgabe setzt bei einer Heizrate von 1 K/min bei 144,4 °C ein (Abbildung 5.31).

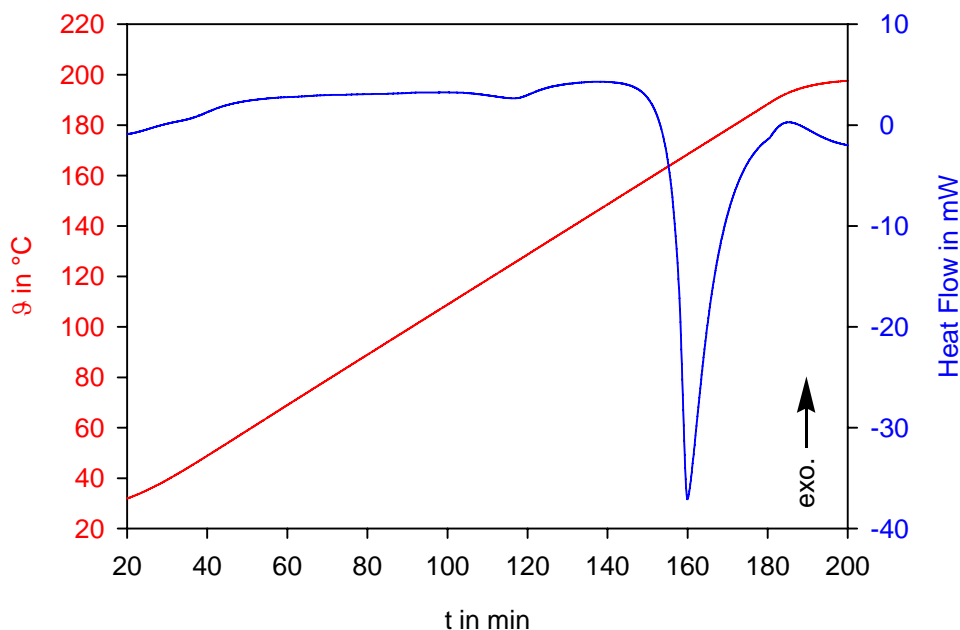


Abbildung 5.31: Wärmefluss (blau) und Temperaturverlauf (rot) während der thermischen Zersetzung von N,N-Dimethyl- α -naphthylamin-Hydrochlorid in der C80. (Heizrate 1 K/min)

In Lösung wurde versucht, die BCl_3 -Addukte von **N-Benzyl-N-methylanilin**, **N,N-Dimethylanilin**, **N,N-Dimethyl- α -naphthylamin**, **Pyridin**, **Pyrazin** und **Phenazin** herzustellen. Alle Amine bildeten Addukte mit verschiedenen Anteilen an Nebenprodukten, die bei Aminen mit sp^2 -hybridisiertem Stickstoff besonders hoch waren. Die Zugabe von Et_3SiH zu den Addukten bei 60 $^{\circ}\text{C}$ in Toluol ergab, dass nur die Addukte der Monoaryldiakylamine sich erfolgreich hydrieren lassen, während die Verbindungen mit sp^2 -hybridisiertem Stickstoff andere Reaktionsprodukte bildeten.

Es wurden Addukte verschiedener Amine mit BBr_3 hergestellt. Die Synthesen wurden aufgrund der Heftigkeit der Reaktion in hoher Verdünnung ($<0,1$ mol/l) und bei Temperaturen von -78 $^{\circ}\text{C}$ bis -196 $^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Dazu wurde das Amin in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, eingefroren und mit kalter BBr_3 -Lösung überschichtet. Mit langsamen Auftauen der Aminlösung setzte die Reaktion ein. Et_3N bildet mit BBr_3 in der Kälte ein stabiles farbloses Addukt, welches bei Raumtemperatur beginnt, sich zu zersetzen (erkennbar an einer intensiven Braunfärbung und der Bildung von Et_3NH^+ -Ionen). Entsprechend ließ sich das Addukt nicht in reiner

Form isolieren. Bei Et_2PhN und EtPh_2N ließ sich kurzzeitig ein farbloser Niederschlag nachweisen, der sich aber noch in der Kälte vollständig zersetzte (Blasenbildung, intensiv brauner Niederschlag). Im ^{11}B -Spektrum ließen sich nur BBr_4^- -Ionen nachweisen. Aufgrund dieser Reaktivität, der selbst von stark basischen Aminen gebildeten Addukte, wurde von der Synthese von BI_3 -Addukten abgesehen.

Konsequenzen

Die Untersuchungen an den Addukten der „Amingrundtypen“ brachten folgende wesentlichen Erkenntnisse zu Tage:

- Die Stabilität der B-N Bindung der synthetisierten Boranaddukte nimmt von BCl_3 zu BH_3 zu. Dieses Verhalten, welches im Einklang mit den Ergebnissen der Berechnungen steht, ist für die in drei Einzelhydrierungsschritten ablaufende Hydrierung aufgrund der Verschiebung der Gleichgewichtslage in Richtung Hydrierungsprodukte begünstigend.
- Die Boranaddukte des Triethylamins sind unter Inertgas stabil hinsichtlich ihrer B-N, B-Cl und B-H Bindungen. Unterhalb von 60°C konnten mit Ausnahme der Langzeituntersuchungen keine Hinweise auf eine Spaltung dieser Bindungen gefunden werden. Da eine Spaltung der B-N oder B-Cl Bindungen begünstigend für die Hydrierung wäre (S. 72 ff.), müsste die Hydrierung mit Triethylamin bei höheren Temperaturen bewerkstelligt werden als bei aromatischen Aminen.
- Die Boranaddukte des N,N-Diethylanilins besitzen eine mäßige Stabilität der B-N und B-Cl Bindungen, was die Möglichkeit eröffnet, die Hydrierung bei niedrigeren Temperaturen als bei Triethylamin durchzuführen. Weil Diethylanilin ebenfalls ein stabiles HCl -Addukt bildet, bleibt auch hier die thermodynamische Triebkraft bestehen.

- Ethyldiphenylamin bildet zwar ein HCl-Addukt, bei dem sich der Chlorwasserstoff im Sinne des Recyclingschemas (Abbildung 1.1 auf Seite 8) durch Erhitzen vollständig zurückgewinnen lässt, Boranaddukte bildet es hingegen nicht.
- Triphenylamin bildet nur sehr schwache oder gar keine Addukte mit Boranen und HCl und ist deswegen für die Hydrierung nicht verwendbar.
- Auch die weiteren untersuchten Amine zeigten in Abhängigkeit des Aryl-/Alkyl-Verhältnisses am Stickstoff ähnliche Eigenschaften wie die Grundtypen.
- Substitutionen in unmittelbarer Nähe des Stickstoffs (2,6-Position bei Pyridin, o-Position bei Anilinen) unterdrücken aufgrund der sterischen Abschirmung des Stickstoffs die Bildung von BCl_3 -Addukten. Auf die Bildung von HCl-Addukten haben sie, abgesehen von ihren induktiven und mesomeren Effekten, wenig Einfluss.
- Isopropylgruppen werden von Bortrichlorid unter Bildung von Hydroboranen angegriffen und sollten daher bei der Hydrierung von BCl_3 nicht zum Einsatz kommen.
- Viele Boranaddukte unterliegen Nebenreaktionen, welche umso stärker stattfinden, je schwächer die Basenstärke des Amins ist (Labilität der B-N Bindung). Besonders ausgeprägt ist dieses Verhalten bei den BCl_3 -Addukten, welche aufgrund der hohen Reaktivität von freiem BCl_3 die Neigung zur Borylierung und Diammoniatbildung besitzen. Bei den BH_3 -Addukten ist dieses Verhalten nur wenig ausgeprägt.
- Zwischen den teilhydrierten Boranaddukten existieren Chlorid/Hydrid-Austauschgleichgewichte, deren Austauschgeschwindigkeit von der Basenstärke des Amins abhängt. Im Gegensatz zu den freien Boranen, welche zur Disproportionierung in BCl_3 und B_2H_6 neigen, findet als Addukt immer Synproportionierung zu den teilhydrierten Addukten statt. Bei vielen der untersuchten Addukte stellt sich dabei ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen teilhy-

drierten Spezies ein, wobei das Synproportionierungsprodukt den Hauptanteil bildet.

- Ferner ist erwähnenswert, dass die Stabilität bzw. Zersetzungsgeschwindigkeit der Addukte stark abhängig von den Gegebenheiten ist. Ein leichter Überschuss von Amin oder Borkomponente fördert insbesondere bei den schwächeren Addukten deren Zersetzung. Ein solches Verhalten ist für die Hydrierung von Nachteil, da hier mit laut Gleichung 1.3 mit Basenüberschuss gearbeitet werden soll. Bei teilhydrierten Addukten (besonders die BH_2Cl -Addukte) besitzen die Löslichkeitsverhältnisse einen hohen Einfluss, da durch Ausfällung die Reaktionsgleichgewichte gestört werden können. Für die Hydrierung muss daher auf ein geeignetes Addukt/Lösungsmittel-Verhältnis geachtet werden. Spuren von Feuchtigkeit in den Reaktionsgefäßen führen sehr schnell zur Bildung von BCl_4^- -Ionen. Da auch Reaktionen mit eventuell noch vorhandenen Hydroxylgruppen der Glaswand nicht ausgeschlossen werden können, sollte bei der Hydrierung auf Glaskomponenten verzichtet werden.

Da die Nebenreaktionen bei der Hydrierung zu Reaktionshemmnissen bzw. Ausbeuteverlusten führen würden, wurden die für eine Hydrierung am ehesten geeigneten Amingrundtypen modifiziert. Die para-Positionen der Aromaten wurden substituiert, um die Borylierung an dieser Stelle zu verhindern. Desweiteren wurden Methylgruppen in ortho-Position verwendet, um aufgrund der größeren Abschirmung des Stickstoffs die Diammoniatbildung zu unterdrücken.

5.2.2 Die Addukte modifizierter Amine

N,N-Diethyl-p-toluidin-Bortrichlorid

Ergänzungen zu Synthese: Die Synthese wurde analog denen der anderen BCl_3 -Addukte in CH_2Cl_2 durchgeführt. Die Ausbeuten waren quantitativ und die Reinheiten immer $>97\%$.

Eigenschaften: Das Addukt ist ein gelblichweißer Feststoff, der als reine Substanz mehrere Tage lagerbar ist, sich in Lösung aber langsam zersetzt (20–40 % pro Woche). Im Gegensatz zu N,N-Diethylanilin sind hier aber keine Borylierungsprodukte nachweisbar. Das Zersetzungsprodukt, bei dem es sich in Analogie zu Diethylanilin um das Diammoniat ($\text{Amin}_2\text{BCl}_2^+\text{BCl}_4^-$) handelt, bildet in Toluol eine ölige Unterphase, während es in halogenierten Kohlenwasserstoffen gut löslich ist.

Thermisches Verhalten: In der C80 wurden beim Aufheizen zwei endotherme Signale detektiert (Abbildung 5.32). Das erste Signal beginnt bei einer Heizrate von 0,2 K/min bei 45 °C (13 ± 2 kJ/mol). Aufheizexperimente mit einem Heitzischmikroskop zeigten bei dieser Temperatur einen Schmelzvorgang mit beginnender Zersetzung des Adduktes an. Das zweite Signal, welches stark endotherm ausgeprägt ist, tritt oberhalb von 170 °C auf. Hier finden offenbar weitere Zersetzungsreaktionen statt.

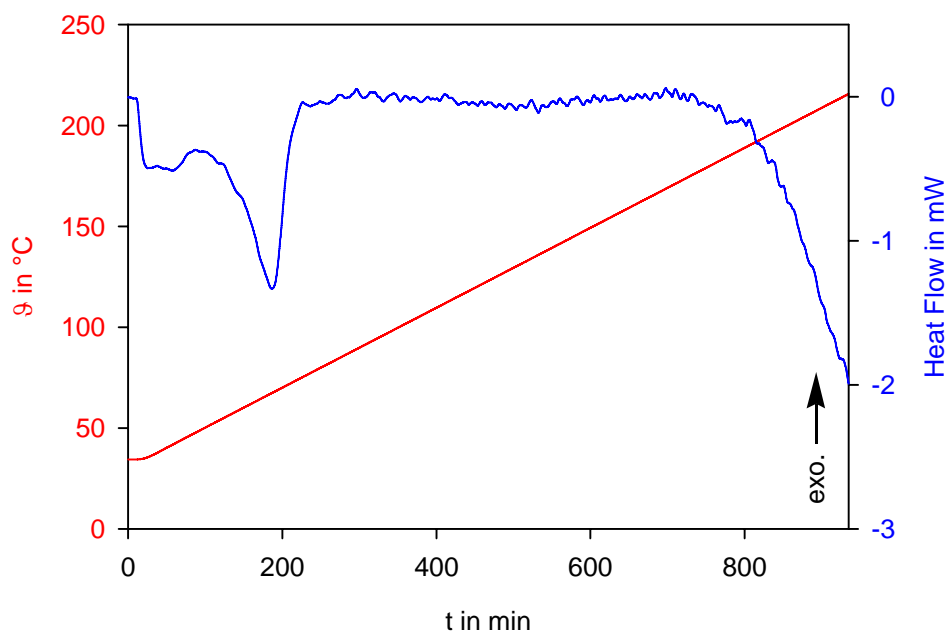


Abbildung 5.32: Wärmefluss (blau) und Temperaturverlauf (rot) während der thermischen Zersetzung von N,N-Diethyl-p-toluidin-Bortrichlorid in der C80. (Heizrate 0,2 K/min)

Die NMR-Spektren der Rückstände des Aufheizexperimentes (Seite 239) zeigen viele verschiedene Zersetzungsprodukte. Die meisten davon lassen sich aufgrund fehlender Referenzdaten keiner bestimmten Verbindung zuordnen. Es kann lediglich ausgeschlossen werden, dass N,N-Diethyl-p-toluidin bzw. sein BCl_3 -Addukt im Produktgemisch enthalten sind. Trotz der Gegenwart von NH-Gruppen (10,3 ppm im ^1H -Spektrum) lassen sich keine Signale für N,N-Diethyl-p-toluidin-Hydrochlorid zuordnen, was deutlich dafür spricht, dass das Amin sich beim Aufheizen zersetzt hat. Im ^{11}B -Spektrum erkennt man Signale von BCl_4^- (7 ppm) und einer unbekannten Verbindung bei 8,0 ppm. In geringen Mengen lassen sich auch dreifach koordinierte Borspezies (28,6 ppm) und Borylierungsprodukte (39,0 ppm) nachweisen.

N,N-Diethyl-p-toluidin-Dichlorboran

Ergänzungen zu Synthese: Die Synthese wurde in Toluol durchgeführt. Nach vierstündigem Erhitzen bei 110 °C wurde das doppelte Volumen an Pentan zugegeben. Die ölige Unterphase wurde verworfen und die Lösung 12 Stunden gerührt. Dabei schieden sich allmählich die Nebenprodukte als separate Phase ab. Die Lösung wurde abgenommen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Ausbeute im Rückstand betrug 30 % und die Reinheit 80 %.

Eigenschaften: Das Addukt wurde als gelbliches Öl erhalten, welches sich allmählich zersetzt. Die Zersetzung erfolgt ähnlich der des $\text{Et}_2\text{PhNBHCl}_2$ -Adduktes, aber im Allgemeinen langsamer. In Lösung zersetzt sich das Addukt nach einer Woche etwa um die Hälfte in Abhängigkeit von der Konzentration, da Fällungsgleichgewichte mit dem BH_2Cl -Addukt und den Diammoniaten einen Einfluss besitzen.

Thermisches Verhalten: In der DSC-Kurve (Abbildung 5.33) sind zwei endotherme Effekte zu erkennen. Der Beginn des ersten Effekts (4,8 kJ/mol) lässt sich schlecht auflösen, liegt aber bei dieser Heizrate etwa bei 40 °C. Ob dieser Effekt

5 Ergebnisse

wirklich durch das BHCl_2 -Addukt hervorgerufen wird oder ob der Schmelzvorgang vom im Produkt mit enthaltenen BH_2Cl -Addukt das Signal verursacht, ließ sich aufgrund der Instabilität des BHCl_2 -Adduktes nicht aufklären. Der zweite Effekt ($35,6 \text{ kJ/mol}$) beginnt bei $134 \text{ }^\circ\text{C}$ und stellt die Zersetzung des BHCl_2 -Adduktes dar.

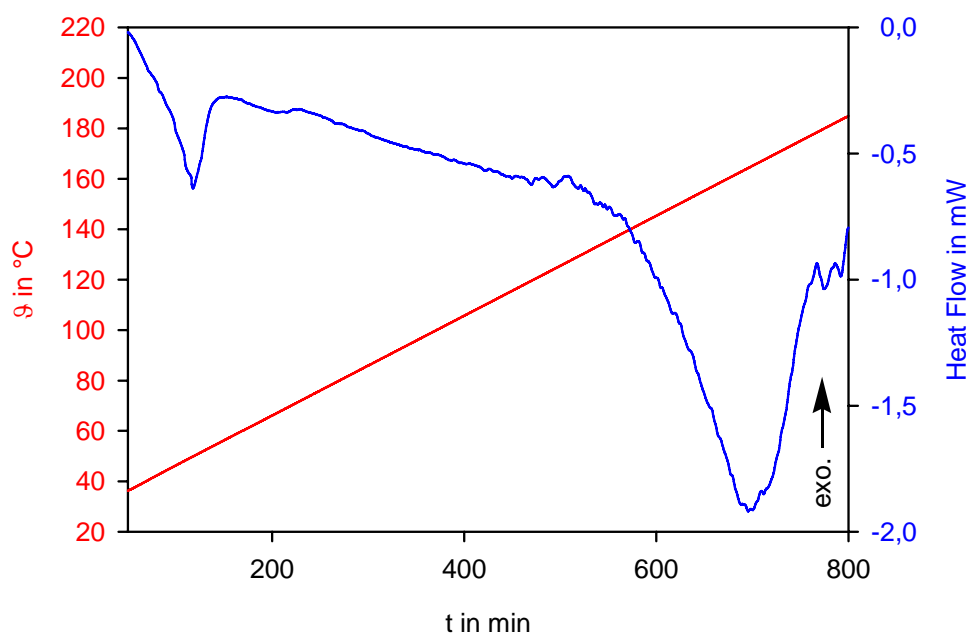


Abbildung 5.33: Wärmefluss (blau) und Temperaturverlauf (rot) während der thermischen Zersetzung von N,N-Diethyl-p-toluidin-Dichlorboran in der C80. (Heizrate $0,2 \text{ K/min}$)

Die NMR-Spektren der Probe nach dem Aufheizen in CDCl_3 wiesen die vollständige Zersetzung des BHCl_2 -Adduktes unter der Bildung mehrerer nicht zuordbarer Spezies aus. Hinweise auf unzersetztes Amin bzw. sein HCl - oder BCl_3 -Addukt wurden nicht gefunden. Im ^{11}B -Spektrum treten neben dem BCl_4^- -Signal Resonanzen bei 8, 26 und 30 ppm auf. ^{11}B -Signale bei 40 bzw. 44 ppm in Kombination mit Singulets im ^1H -Arylbereich lassen auf Borylierungsreaktionen am Aromaten schließen. Interessanterweise sind in den ^{11}B -Spektren keine B-H Kopplungen mehr erkennbar. Ob dies darauf zurückzuführen ist, dass sich alle BH-Gruppen umgesetzt haben oder ob die Multipletts aufgrund der hohen Halbwertsbreite der Signale nicht mehr aufgelöst sind, kann nur spekuliert werden.

N,N-Diethyl-p-toluidin-Monochlorboran

Ergänzungen zu Synthese: Stöchiometrische Mengen der Ausgangsaddukte wurden in Toluol für 6 Stunden auf 80 °C erhitzt. Danach wurde die überstehende Lösung von der öligen/festen Unterphase abgetrennt, mit Hexan versetzt und das sich bildende Zweiphasensystem eine Stunde lang gründlich vermischt. Anschließend wurden beide Phasen 24 Stunden ruhig stehengelassen, worauf sich ein weißer flockiger Feststoff abschied. Dieser wurde abfiltriert, erneut mit frischem Hexan versetzt und eine Stunde lang gerührt. Der Feststoff wurde nochmals filtriert und gründlich mit frischem Hexan gewaschen. Die Reinheit des Addukts betrug 97 % und die Ausbeute 75 %.

Eigenschaften: Das Addukt ist ein weißer kristalliner Feststoff, der als reine Substanz über längere Zeit stabil ist, aber in Lösung dazu neigt, Disproportionierungsprodukte zu bilden. Nach 7 Tagen wurde ein Umsatz von etwa 3–10 % festgestellt.

Thermisches Verhalten: In der DSC Kurve (Abbildung 5.34) tritt das erste Signal bei einer Temperatur von 50,5 °C auf. Es konnte als reiner Schmelzvorgang identifiziert werden. Die dazugehörige Schmelzenthalpie beträgt 15 ± 3 kJ/mol. Ab etwa 150 °C beginnt das Addukt sich zu zersetzen, was in der DSC-Kurve als langgezogenes endothermes Signal (35,2 kJ/mol) sichtbar wird.

Die NMR-Spektren der Zersetzungsprodukte (Seite 241) zeigen Ähnlichkeiten mit denen des BHCl_2 -Adduktes. Das BH_2Cl -Addukt hat sich vollständig zersetzt und dabei verschiedene Produkte gebildet. Im ^{11}B -Spektrum ist zu erkennen, dass die Borylierung am Aromaten hier die dominierende Zersetzungsreaktion ist. Die Signale der ArBH_2 -Gruppen bei 40 und 44 ppm nehmen bis zu 80 % aller Peakflächen im ^{11}B -Spektrum ein. BCl_4^- wurde nur in Spuren detektiert, was damit zu erklären ist, dass pro Molekül nur noch ein Chlorid vorhanden ist. Weiterhin wurde

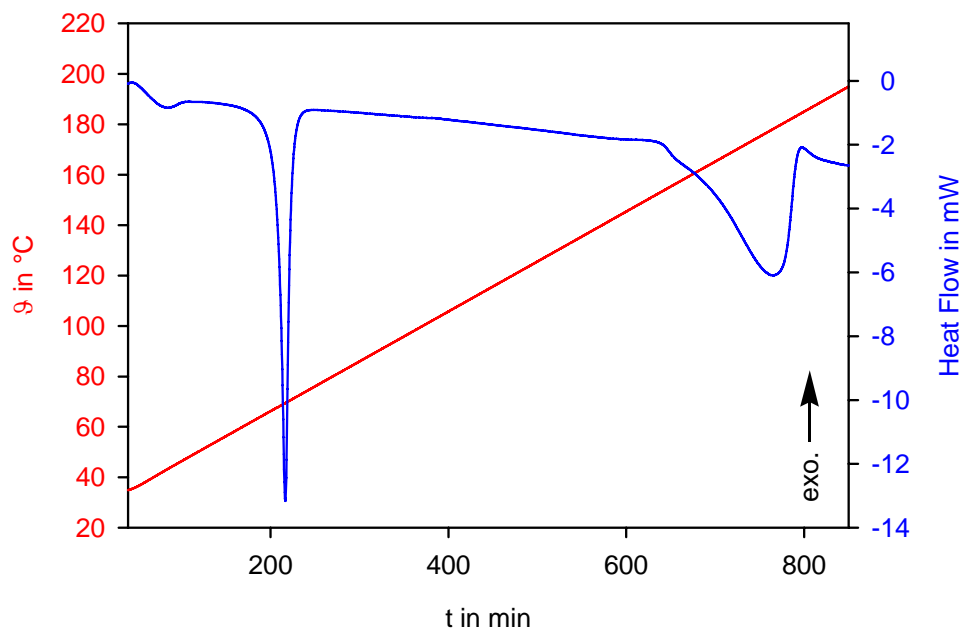


Abbildung 5.34: Wärmefluss (blau) und Temperaturverlauf (rot) während der thermischen Zersetzung von N,N-Diethyl-p-toluidin-Monochlorboran in der C80. (Heizrate 0,2 K/min)

ein ^{11}B -Dublett bei 5,3 ppm gefunden, welches zusammen mit den ^1H - und ^{13}C -Signalen eindeutig als BHCl_2 -Addukt identifiziert wurde. Darüber hinaus wurden im ^{11}B -Spektrum Resonanzen bei 66,3 und 77,6 ppm gemessen, was auf eine Alkylborylierung hindeuten könnte. In Spuren konnte nicht zersetztes Amin und sein Hydrochlorid nachgewiesen werden.

N,N-Diethyl-p-toluidin-Boran

Ergänzungen zu Synthese: Die Synthese wurde analog durchgeführt. Die Ausbeuten des Adduktes waren quantitativ und die Reinheit $>99\%$.

Eigenschaften: Das Addukt wurde als farbloses, hochviskoses Öl erhalten und ist unter Inertgas sowohl als Feststoff als auch in Lösung stabil.

Thermisches Verhalten: Die DSC-Kurve der Verbindung zeigt ein schwaches endothermes Signal (ca. 3 kJ/mol) bei einer Temperatur von 105 °C. Dieses Signal wird bei 145 °C von einem exothermen Effekt (-14,4 kJ/mol) gefolgt.

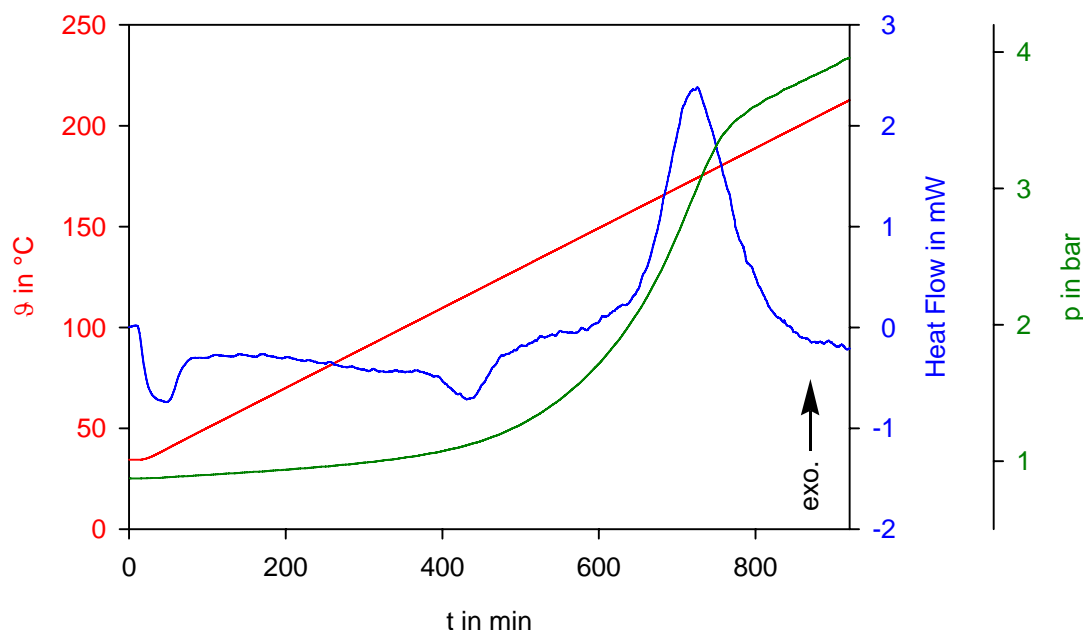


Abbildung 5.35: Wärmefluss (blau), Temperaturverlauf (rot) und Druckkurve (grün) während der thermischen Zersetzung von N,N-Diethyl-p-toluidin-Boran in der C80. (Heizrate 0,2 K/min)

In den NMR-Spektren der Reste nach dem Aufheizen war das unzersetzte Amin mit über 80 % das Hauptprodukt. Unter den restlichen Zersetzungsprodukten befinden sich geringe Mengen an dreifach koordinierten Borverbindungen und breite intensive Signale (zum Teil Multipletts) unbekannter Herkunft bei -17, 45 und 47 ppm. Die Präsenz von freiem Amin (und nicht dem BH_3 -Addukt) ließ auf eine vollständige Diboranabgabe während des Aufheizvorganges schließen. Die Druckkurve (grün) in Abbildung 5.35) weist darauf hin, dass die Abgabe allmählich vonstatten geht und bei einer Heizrate von 0,2 K/min bei 190 °C abgeschlossen ist. Die Exothermie dieser Reaktion ist auf die Dimerisierung des Monoborans zurückzuführen.

BN-Addukte des N-Ethylbis-(p-tolyl)amins

Das Amin bildet mit Bortrichlorid kein Addukt. Stattdessen findet bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine sofortige Dunkelgrünfärbung der Lösung statt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein dunkelgrünes Öl erhalten, dessen ^{11}B -NMR Spektren das Vorhandensein von BCl_4^- -Ionen neben kleineren Mengen einer unbekannten Spezies bei 6,7 ppm aufwiesen.

Versuche der Synthesen des BH_3 -Adduktes sowohl mit $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$ als auch mit B_2H_6 und bei tiefen Temperaturen schlugen fehl. NMR-spektroskopisch konnte nur das freie Amin neben dem gelösten $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$ bzw. Diboran nachgewiesen werden. Da weder das BCl_3 -Addukt noch das BH_3 -Addukt synthetisiert werden konnten, wurde auf Syntheseversuche der teilhydrierten Spezies verzichtet.

BN-Addukte des Tris-(p-tolyl)amins

Auch Tris-(p-tolyl)amin bildet keine BN-Addukte. Mit BCl_3 -Zugabe zu einer Aminlösung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde eine starke Braunfärbung der Lösung festgestellt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und NMR-Untersuchung des Rückstandes ließ sich aber, abgesehen von kleineren Mengen unbekannter Spezies ($<1\text{ }%$), keine Reaktion feststellen. Direkte NMR-Messungen an der Reaktionslösung zeigten sehr breite Signale, welche auf die Bildung eines schwachen Komplexes hindeuten. Weitere NMR-Messungen bei niedrigeren Temperaturen (bis $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$) ergaben aber keine ausreichende Signalverschärfung, um von einer stabilen Adduktbildung zu sprechen.

Die HCl- und BCl_3 -Addukte von N,N,2,4,6-Pentamethylanilin

N,N,2,4,6-Pentamethylanilin bildet ein HCl-Addukt, welches ähnliche Stabilitäten wie die anderen untersuchten dialkylanilinbasierten Hydrochloride aufweist. Die Synthese erfolgte analog den beschriebenen Hydrochloridsynthesen mit $\text{HCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Im Gegensatz zum HCl-Addukt ist das BCl_3 -Addukt nur bei tiefen Temperaturen stabil. Es handelt sich um einen farblosen Feststoff, der beim Erwärmen auf Raumtemperatur BCl_3 abgibt. NMR-Messungen des in CDCl_3 gelösten Addukts zeigten neben kleineren Mengen unbekannter Verbindungen das Amin, während im Borspektrum fast keine Signale nachweisbar waren. Dies ist damit zu erklären, dass schon bei der Probenpräparation das BCl_3 fast vollständig abgegeben wurde.

Auswertbare NMR-Signale des Addukts wurden mit folgender Methode erhalten: In einem Schlenkkolben wurden 1 ml (5,6 mmol) Amin in 10 ml CH_2Cl_2 vorgelegt und auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Dazu wurden langsam 13,3 ml einer ebenfalls auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlten 0,5 M Lösung von BCl_3 (6,7 mmol) in CH_2Cl_2 gegeben. 0,5 ml dieser Lösung wurden in einem vorgekühlten NMR-Röhrchen mit 0,5 ml Benzol- d_6 vermischt und bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in das NMR überführt. Bei dieser Temperatur konnte das BCl_3 -Addukt eindeutig identifiziert werden.

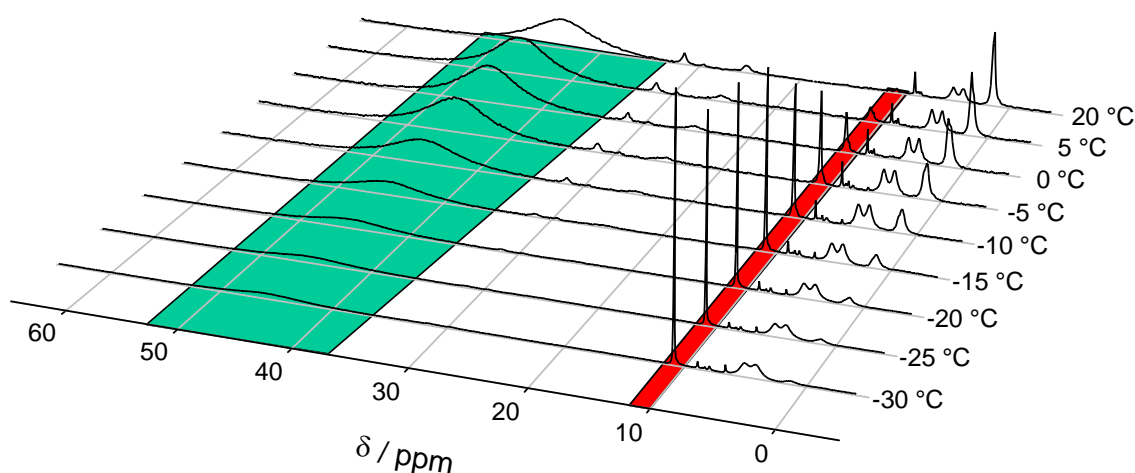


Abbildung 5.36: Temperaturabhängige ^{11}B -Spektren der Reaktionslösung. Unterlegt sind das Addukt (rot) sowie freies BCl_3 (blau).

Abbildung 5.36 zeigt die aufgenommenen ^{11}B -Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen. Diese zeigen eine fortschreitende Zersetzung des Adduktes (ca. 10 ppm) mit Erhöhung der Temperatur an. Oberhalb von $5\text{ }^\circ\text{C}$ sind nur noch Spuren nachweisbar, während das Signal des freien BCl_3 zunimmt (46 ppm). Auffällig ist, dass beide Borsignale unabhängig von der Temperatur immer bei 10 bzw. 46 ppm detek-

tiert wurden und keine - für Austausch- und Dissoziationsgleichgewichte typische - Signalwanderung auftrat. Zur Vermeidung eines Druckaufbaus im NMR-Röhrchen wurde in den Deckel ein kleines Loch gestochen, was zur Folge hatte, dass die Messungen nicht mehr unter Inertbedingungen stattgefunden haben und teilweise Nebenreaktionen auftraten. Das Signal bei 2 ppm entspricht anhydrolysiertem BCl_3 (BO-Gruppe), was aus der Reaktion mit in der Luft enthaltener Feuchtigkeit stammt. Die Herkunft des Dubletts bei 5 ppm entspräche dem vermuteten Signal des BHCl_2 -Amin-Adduktes, wobei gegenwärtig unklar ist, woher der hydridische Wasserstoff stammt.

N,N,2,4,6-Pentamethylanilin-Bortribromid

Synthese: Weil N,N,2,4,6-Pentamethylanilin in den Experimenten eine wesentlich höhere Stabilität gegenüber Borhalogeniden aufwies als die übrigen untersuchten Verbindungen, konnte hier das BBr_3 -Addukt erfolgreich synthetisiert werden. Dazu wurden 1 ml PMA (5,6 mmol) in 10 ml Hexan gelöst, auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und langsam in eine $-78\text{ }^\circ\text{C}$ kalte Lösung von 1,75 g (7 mmol) BBr_3 in 10 ml Hexan gegeben, worauf sich das Addukt als farbloser Feststoff niederschlug. Anschließend wurde das Lösungsmittel in der Kälte im Vakuum entfernt. Die Ausbeuten waren quantitativ bzgl. des eingesetzten Amins und die Reinheit betrug mehr als 95 %.

Eigenschaften: Das Addukt ist unter Inertgas als Feststoff über mehrere Wochen und in Lösung (CHCl_3 , Toluol) über mehrere Tage stabil.

Thermisches Verhalten: Abbildung 5.37 zeigt die DSC-Kurve beim Aufheizen des Adduktes mit 1 K/min. Bei $65\text{ }^\circ\text{C}$ tritt ein schwach exothermer Effekt unbekannten Ursprungs auf ($-5,0\text{ kJ/mol}$) und bei $101,2\text{ }^\circ\text{C}$ schmilzt das Addukt. Die dazugehörige Schmelzenthalpie wurde mit $12,9\text{ kJ/mol}$ bestimmt. Da während des

Schmelzens keine Zersetzung festgestellt wurde, sollte diese bei noch höheren Temperaturen stattfinden.

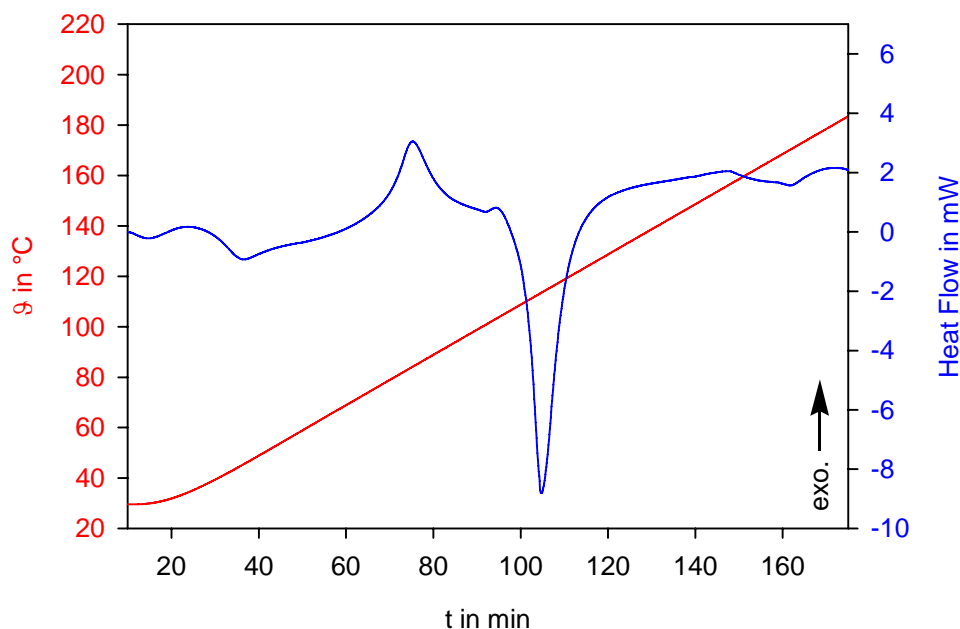


Abbildung 5.37: Wärmefluss (blau) und Temperaturverlauf (rot) während der thermischen Zersetzung von N,N,2,4,6-Pentamethylanilin-Bortribromid in der C80. (Heizrate 1 K/min)

5.2.3 Zusammenfassung

Die Zersetzungstemperaturen der Addukte korrelieren erwartungsgemäß mit der Basenstärke des jeweiligen Amins. Addukte ähnlicher Amine zeigten daher auch ein ähnliches Zersetzungsverhalten (Vgl. Et_2PhN und $\text{Et}_2(\text{p-tolyl})\text{N}$). Am deutlichsten ist dieses Verhalten bei den HCl-Addukten ausgeprägt. Die Temperaturen, bei denen die HCl-Abgabe einsetzt, fallen von Trialkylaminen ($>170\text{ °C}$) über Dialkylaniline ($100\text{--}140\text{ °C}$) und Alkyldiarylamine ($60\text{--}90\text{ °C}$) zu Triarylaminen ($< 0\text{ °C}$) sehr stark.

Bei den BN-Addukten sind diese Trends nicht mehr so deutlich. Ursachen für diese Abweichungen sind zum einen die Sterik, welche bei diesen Addukten eine wesentlich größere Rolle spielt (Vgl. $\text{Et}_2\text{PhNBCl}_3$ und PMABCl_3) und zum anderen die gene-

5 Ergebnisse

rell hohe und auch unterschiedliche Reaktivität der Borane, welche, je nach dem Amintyp oder dem Hydridgehalt des Borans, zu unterschiedlichen Nebenreaktionen befähigt sind. Besonders letzteres führt auch dazu, dass die erhaltenen Zersetzungstemperaturen nicht immer im Einklang mit den berechneten B-N Bindungsstärken stehen.

Auf Seite 115 ff. wurden bereits die wichtigsten Zersetzungsreaktionen genannt. Es handelt sich dabei um die Diammoniatbildung (Reaktion I in Abbildung 5.38), die Borylierung am Aromaten (II) sowie die Bildung von BCl_4^- -Ionen (III).

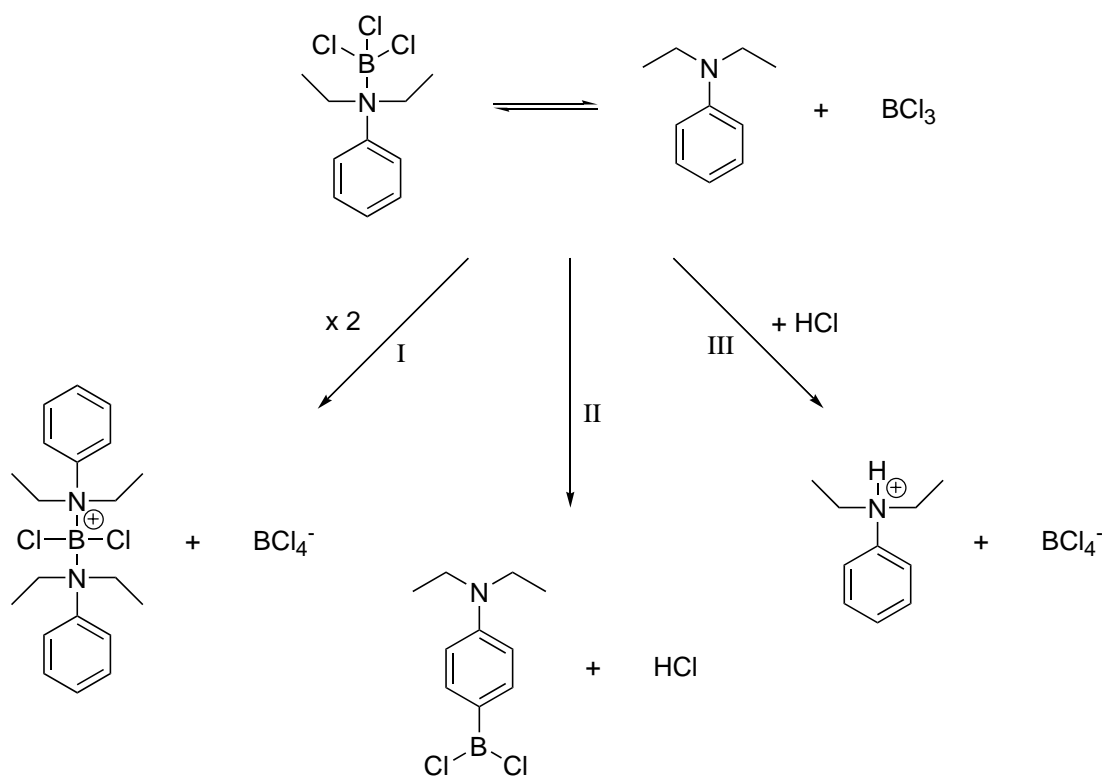


Abbildung 5.38: Unerwünschte eindeutig nachgewiesene Nebenreaktionen am Beispiel des N,N -Diethylanilin-Bortrichlorid-Adduktes

Während die Diammoniatbildung durch sterisch anspruchsvolle Substituenten bzw. durch Amine, die nur schwache BN-Addukte bilden (insbesondere PMA), erfolgreich unterdrückt werden konnte, stellt die Vermeidung von Borylierungen die größte Herausforderung dar.

Auffällig ist, dass diese besonders bei den teilhydrierten Spezies auftraten, während sie bei den BCl_3 - und BH_3 -Addukten nur eine untergeordnete Rolle spielen. Resonanzen >60 ppm ließen sogar auf Alkylborylierungsreaktionen durch die BHCl_2 - und BH_2Cl -Addukte schließen. Da dieses Verhalten nicht den berechneten B-N, B-Cl, und B-H Bindungsstärken (Seiten 212 und 216) entspricht, gibt es offenbar noch andere Einflussgrößen. Denkbar wären in diesem Fall die höheren Polaritäten der teilhydrierten Borane gegenüber BCl_3 und „ BH_3 “, welche zu einer größeren Neigung zur Borylierung führen.

Die Methylsubstitution in para-Stellung führte zu einer verminderten Borylierung der Aromaten, aber vollständig unterdrückt werden konnte sie nicht. Dies lässt darauf schließen, dass auch die ortho-Positionen angegriffen werden. Die Blockierung dieser Stellen wurde durch die Verwendung von N,N,2,4,6-Pentamethylanilin erreicht und die Borylierung damit ausgeschaltet.

Die Bildung von BCl_4^- -Ionen (Reaktion III) ist für die Hydrierung insofern nachteilig, als dass dem Reaktionsansatz BCl_3 entzogen wird und dadurch die Ausbeute abnimmt. BCl_4^- lässt sich wesentlich schlechter hydrieren als BCl_3 . Zur Vermeidung dieser Reaktion wurden verschiedene Chloridfänger eingesetzt. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 5.5.2 auf Seite 166 aufgeführt.

Bei fast allen BN-Addukten traten nach dem Aufheizexperiment Signale um 30 ppm auf, welche auf dreifach koordiniertes Bor oder Mischdimere vom Typ $(\text{RBH}_2)_2$ bzw. $(\text{R}_2\text{BH})_2$ zurückzuführen sind. Auch die Möglichkeit der Bildung von Borazinderivaten besteht. Derartige Reaktionen wurden bereits für Trialkylaminhalogenborane beschrieben und wären auch hier denkbar. Der Borazinbildung vorausgehen muss die Abspaltung eines organischen Restes vom Amin. In den Zersetzungsprodukten der Aufheizexperimente wurden mit NMR keine Hinweise auf eine Arylabspaltung gefunden (Abwesenheit von möglichen Toluol- oder Benzolderivaten.). Produkte einer Alkylabspaltung wurden mit Ausnahme der Isopropylgruppen zwar auch nicht gefunden, jedoch würden bei Methyl- und Ethylresten Verbindungen entstehen, welche

sich u. U. über die Gasphase verflüchtigen würden und sich so der Detektion entziehen. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei den Aminhydrochloriden beobachtet, wo ausschließlich die Alkylgruppen abgespalten wurden, während die Arylgruppen am Stickstoff verblieben. In der Gasphase konnten zusätzlich mittels DSC/IR-Untersuchungen Ethylchlorid und Ethen nachgewiesen werden. Analoge Untersuchungen an den Boranaddukten waren aufgrund deren Empfindlichkeit gegenüber Luft nicht möglich.

Unklar ist gegenwärtig die Reaktion, die bei einigen Amin-Bortrichlorid-Addukten zur Bildung von Hydroboranen (meist BHCl_2 -Amin-Addukte) führte. Die meisten Amine zeigten diese Reaktion erst unter Hydrierungsbedingungen (aber ohne die Gegenwart von H_2) im Autoklaven (z.B. Et_3N und verschiedene Dialkylaniline) und meist nur in geringen Mengen. Bei einigen Aminen konnten die Hydroborane aber bereits während der Synthese festgestellt werden. Dazu zählen PMA und Diisopropylethylamin. Während bei PMA der BHCl_2 -Anteil etwa 25 % betrug (Abbildung 5.36 auf Seite 125), wurden mit Diisopropylethylamin ausschließlich Hydroborane erhalten. Da im Falle des letztgenannten Amins der Wasserstoff von Alkylresten stammen muss, wären ähnliche Reaktionen auch bei den anderen Aminen denkbar. Diese muss nicht zwingend an eine Abspaltung des Alkylrestes gekoppelt sein: dem Aminstickstoff benachbarte CH-Gruppen könnten den Wasserstoff auch unter Iminbildung abgeben, was wiederum Reaktionspfade hinsichtlich Hydroborierungen eröffnet. Die Imine selbst konnten in keiner NMR-Messung zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die dazugehörigen Signale liegen im ^1H -Spektrum im Arylbereich, wo aufgrund fehlender Referenzdaten meist keine eindeutige Signalzuordnung möglich war.

5.3 Hydrierung mit Triethylsilan

5.3.1 Allgemeines

Von der Hydrierung mit H_2 wird erwartet, dass sie im Falle des Vorhandenseins einer freien Koordinationsstelle am Bor schneller abläuft, als ohne diese. Das heißt, dass das Amin-Bortrichlorid-Addukt unter den Hydrierungsbedingungen möglichst dissoziiert vorliegen sollte, um freie Koordinationsstellen am Bor zu schaffen. Je höher der Dissoziationsgrad ist, desto schneller sollte auch die Hydrierung erfolgen.

Analoge Betrachtungen lassen sich auch für die Hydriergeschwindigkeit mit Hydrosilanen anstelle von H_2 anstellen. In der Literatur waren für die Hydrierung von Borhalogeniden mit Hydrosilanen keine detaillierten mechanistischen Studien über den Ablauf der Reaktion verfügbar, aber es liegt nahe, dass der Dissoziationsgrad des BN-Addukts auch hier einen großen Einfluss auf die Hydrierungsgeschwindigkeit besitzt. Unter diesem Gesichtspunkt kann die Hydrierbarkeit durch ein Hydrosilan ein Bewertungskriterium sein, ob ein Amin-Bortrichlorid-Addukt für Hydrierungsexperimente mit Wasserstoff geeignet ist oder nicht. Als Hydrosilan wurde im Rahmen dieser Arbeit Triethylsilan verwendet, welches sich im Laufe der Reaktion zu Triethylchlorsilan umsetzt und keine unerwünschten Nebenreaktionen eingeht. Mit einer Siedetemperatur von 107–108 °C bei 1 bar kann zudem das Problem des Verdampfens während der Reaktion weitestgehend unterdrückt werden.

5.3.2 Vergleich der Hydrierung der Bortrichlorid-Addukte von Triethylamin und N,N-Diethylanilin

In [158] wurde die Hydrierung von Triethylamin-Bortrichlorid mit Et_3SiH bereits untersucht. Dazu wurden 40 ml einer 1,5 M Et_3SiH Lösung (60 mmol Et_3SiH) in Toluol auf 80 °C erhitzt und mit der Zugabe von 20 mmol Et_3NBCl_3 die Reaktion gestartet. Es zeigte sich der erwartete schrittweise Ablauf der Reaktion, wobei die Hydrierung nur sehr langsam ablief. Weil die Bildung von Et_3NBH_2Cl erst einsetzte,

nachdem das BCl_3 -Addukt vollständig umgesetzt wurde, ließen sich mit der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktionsumsatz mit 0,027 mol/h (für den Et_3NBCl_3 Verbrauch) bzw. 0,0048 mol/h (für die Bildung von $\text{Et}_3\text{NBH}_2\text{Cl}$) ermitteln. Aufgrund fehlender Daten war eine genauere kinetische Analyse nicht möglich, aber es konnte für die erste Reaktionsstufe (von BCl_3 zu BHCl_2) eine Reaktionsordnung von 0,5 bestimmt werden. Die dazugehörige Geschwindigkeitskonstante k wurde mit $0,026 \text{ mol}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{l}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{h}^{-1}$ ermittelt.

In einem analogen Reaktionsansatz wurde im Rahmen dieser Arbeit die Hydrierfähigkeit von $\text{Et}_2\text{PhNBCl}_3$ untersucht. Weil die Reaktion bei 80 °C zu schnell für eine Verfolgung mittels NMR ablief, wurde das Experiment bei 20,1 °C wiederholt. Es zeigte sich, dass die Reaktion schon im wesentlichen nach 400 Minuten beendet ist. Dies ist selbst bei 20 °C wesentlich schneller als Et_3NBCl_3 , wo zum gleichen Zeitpunkt nur etwa 20 % des BCl_3 -Adduktes zu BHCl_2 hydriert wurden. Es stellte sich dabei ein Stoffmengenverhältnis zwischen $\text{Et}_2\text{PhNBH}_2\text{Cl}$ und $\text{Et}_2\text{PhNBH}_3$ von 88 : 12 ein, welches sich nur noch sehr langsam veränderte (nach 24 Stunden betrug der Anteil an $\text{Et}_2\text{PhNBH}_3$ etwa 18 %). Ein anschließend aufgenommenes ^{29}Si -Spektrum wies aus, dass zu diesem Zeitpunkt aufgrund des eingesetzten Überschusses immer noch genügend Triethylsilan in der Reaktionslösung vorhanden war. Die starke Verlangsamung der Reaktion lässt sich somit nicht mit fehlendem Hydrierungsreagenz erklären.

Ein Vergleich der Daten beider Experimente (Abbildung 5.39) zeigt, dass die Hydrierung von $\text{Et}_2\text{PhNBCl}_3$ etwa 100 mal schneller abläuft als die von Et_3NBCl_3 . Die analoge Auswertung zu der in [158] beschriebenen lieferte eine Zerfallsgeschwindigkeit des BCl_3 -Adduktes von 0,85 mol/h und eine Bildungsgeschwindigkeit des BH_2Cl -Adduktes von 0,16 mol/h. Auch hier verläuft die Hydrierung des BCl_3 -Adduktes fünfmal so schnell wie die des BH_2Cl -Adduktes. Für den BCl_3 -Zerfall ließ sich formal unter Annahme einer Reaktion 0,5-ter Ordnung eine Geschwindigkeitskonstante von $1,92 \text{ mol}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{l}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{h}^{-1}$ ermitteln, welche trotz der 60 K niedrigeren Hydrierungstemperatur mehr als 74 mal so hoch ist, wie die des Triethylamins.

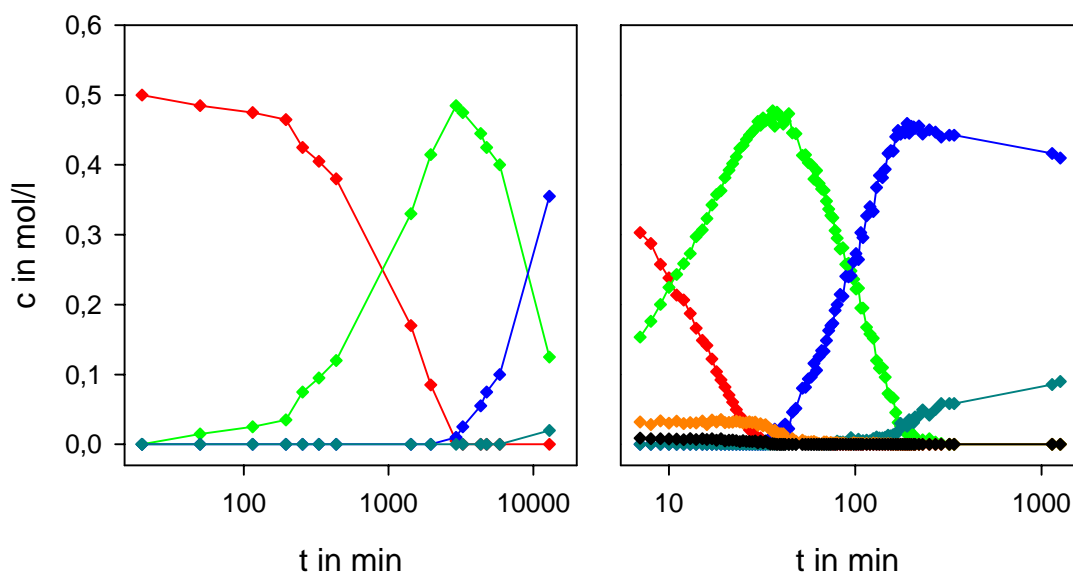


Abbildung 5.39: Hydrierung der BCl_3 -Addukte von Triethylamin bei 80 °C (links) und N,N-Diethylanilin bei 20 °C (rechts) mit Triethylsilan. (rot: BCl_3 -Addukt, grün: BHCl_2 -Addukt, blau: BH_2Cl -Addukt, türkis: BH_3 -Addukt; Zeitachsen logarithmisch aufgetragen)

Anhand dieser Werte ist erkennbar, wie stark der Einfluss der BN-Bindungsstärke auf die Hydrierungsgeschwindigkeit ist. Interessanterweise ließen sich mittels NMR keine freien Borane oder eine Verschiebung der Adduktsignale feststellen, was dafür spricht, dass der tatsächliche Dissoziationsgrad auch bei den Diethylanilin-Addukten gering sein muss.

Bei genauerer Betrachtung des Reaktionsverlaufs fiel auf, dass bei Diethylanilin neben der erwarteten schrittweisen Hydrierung von BCl_3 zu „ BH_3 “ auch weitere Zwischenstoffe auftreten. Dazu zählen BCl_4^- (7 ppm, in Abbildung 5.39 orange dargestellt) sowie einige nicht eindeutig identifizierbare Spezies, bei denen es sich wahrscheinlich um BHCl_3^- (2 ppm) und BH_2Cl_2^- (-6 ppm) handelt. Deren Signale wurden meist durch die der BHCl_2 - bzw. BH_2Cl -Addukte verdeckt und konnten dadurch nicht separiert integriert werden. Bei einigen Messungen wurde zudem das Auftreten eines zweiten Singulets um 10 ppm unbekannter Herkunft detektiert (in Abbildung 5.39 schwarz dargestellt).

5 Ergebnisse

Diese Befunde lassen zusammen mit den in Abschnitt 5.2 aufgezeigten Addukteigenschaften auf ein komplexes Reaktionssystem schließen. In Abbildung 5.40 sind die wichtigsten Reaktionen im Hinblick auf die Hydrierung zusammengefasst.

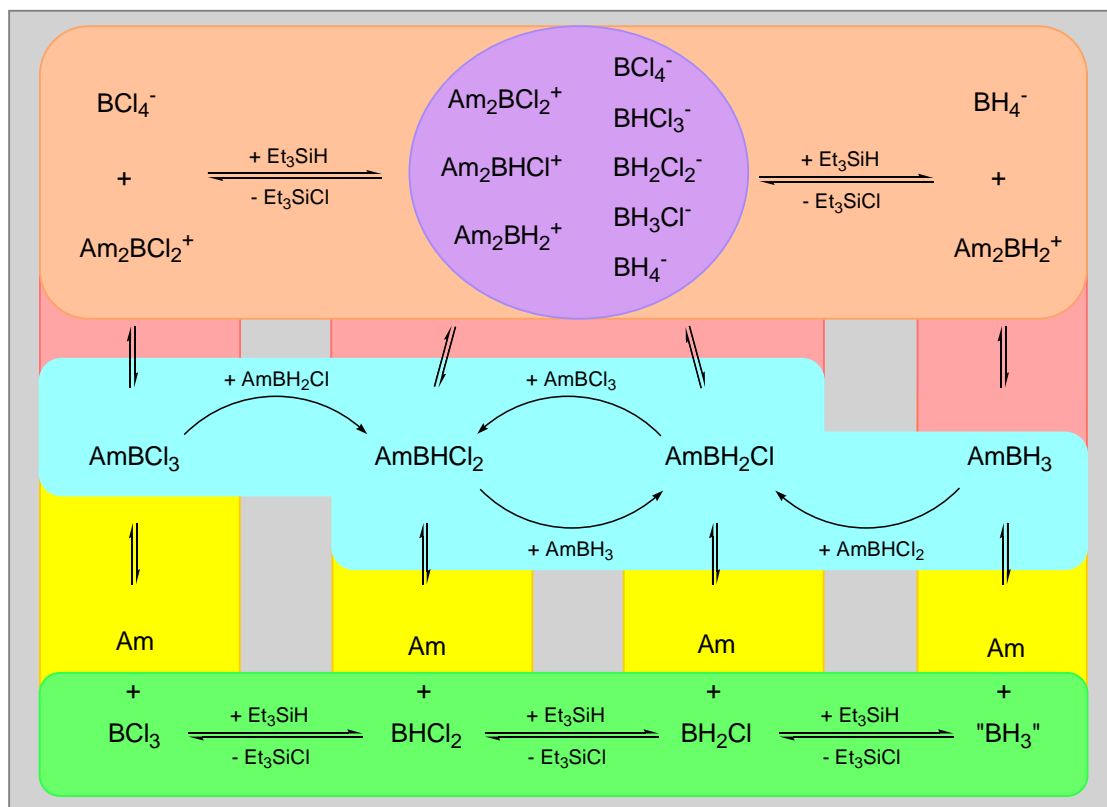


Abbildung 5.40: Stattfindende Reaktionen während der Hydrierung mit Triethylsilan. Vernachlässigt wurden die zu erwartenden Austauschreaktionen der teilhydrierten Diammoniate (violetter Bereich). Am = Et_2PhN

Neben der erwarteten B-N Dissoziation (gelb) und der anschließenden Hydrierung der freien Borspezies (grün) tritt Diammoniatbildung (rot) auf. Auch die Diammoniate lassen sich mit Et_3SiH hydrieren (orange). Dabei sind komplexe Austauschreaktionen der teilhydrierten Spezies untereinander (violetter Bereich) oder mit freien Boranen bzw. Aminen (nicht dargestellt) zu erwarten. Prinzipiell gilt, je höher der Chloridanteil eines Adduktes ist, umso stärker ist das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite des Diammoniats verschoben. So waren bei Diethylanilin-Boran keine und bei Diethylanilin-Monochlorboran nur selten BH_4^- bzw. BH_3Cl^- -Ionen nachweisbar.

Darüber hinaus gehen die BN-Addukte untereinander Synproportionierungsreaktionen (hellblau) ein.

5.3.3 Hydrierung bei verschiedenen Temperaturen

Für eine genauere Untersuchung der Kinetik wurde die Hydrierung bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt (10 °C, 20 °C und 40 °C). Dabei wurde nach der Überschussmethode vorgegangen und ein Eduktverhältnis $\text{Et}_3\text{SiH} : \text{BCl}_3$ von 30 : 1 eingesetzt. Ein stärkerer Überschuss war aufgrund der mit geringer werdender Borkonzentration einhergehenden Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses nicht zweckmäßig. Ein ungünstiges Signal-Rausch-Verhältnis erfordert eine höhere Akkumulation beim Aufnehmen der NMR-Spektren, was zu Integrationsfehlern aufgrund der dadurch ansteigenden Messdauer führt.

Für die Experimente wurden alle Komponenten und Glasgeräte auf die Reaktionstemperatur vortemperiert. In einem Schlenk wurden 0,149 g (1 mmol) Et_2PhN , 1,5 ml Toluol und 4,79 ml (30 mmol) Et_3SiH vorgelegt und mit der Zugabe von 1,02 ml 0,98 M BCl_3 -Stammlösung in Toluol (1 mmol BCl_3) wurde die Reaktion gestartet. Die Lösung wurde in ein NMR-Röhrchen eingespritzt und in das ebenfalls zuvor thermostatierte NMR überführt, wo die Hydrierung mittels ^{11}B -NMR verfolgt wurde.

Wie erwähnt, musste bei der Spektrenaufnahme ein Kompromiss gefunden werden zwischen Signal-Rausch-Verhältnis (hohe Anzahl an Pulswiederholungen) und richtiger Wiedergabe der Konzentration zu einem bestimmten Zeitpunkt (kurze Messdauer). Aus diesem Grund wurden für die ersten Spektren 24 Pulse („Scans“) pro Messung verwendet (40 s Messdauer). Mit steigendem zeitlichen Abstand der Datenpunkte wurde auch die Scananzahl pro Spektrum auf die üblichen 128 (3,19 min Messdauer) erhöht und damit das Signal-Rausch-Verhältnis verbessert. Nach der Messung wurde von jedem Spektrum der Borberg mithilfe eines geeigneten Referenzspektrums subtrahiert und mit den so erhaltenen Differenzspektren die Signal-

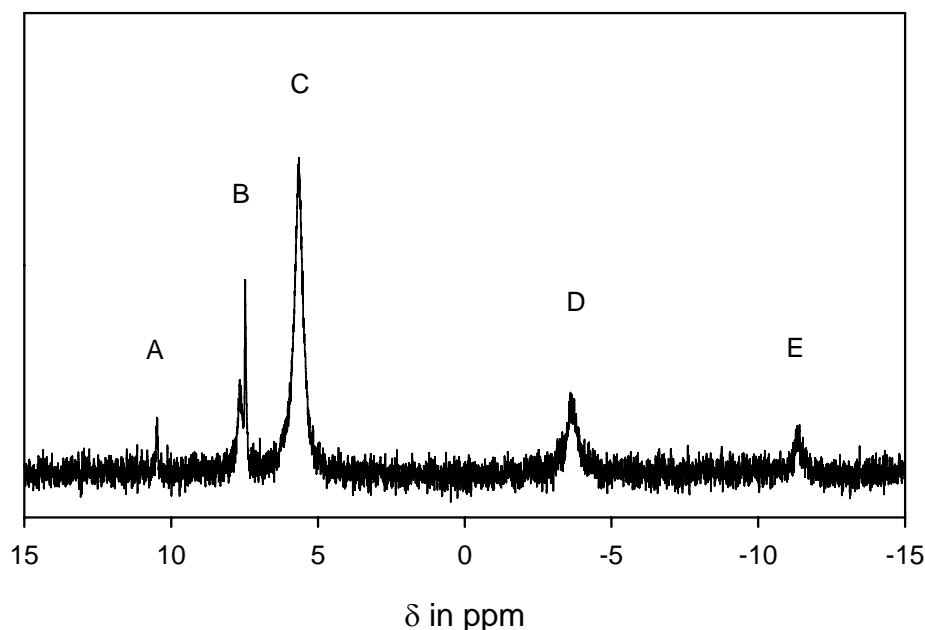


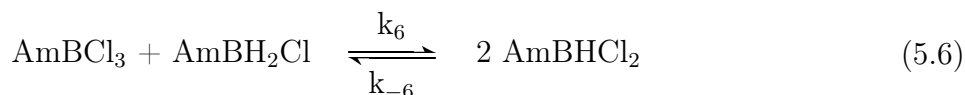
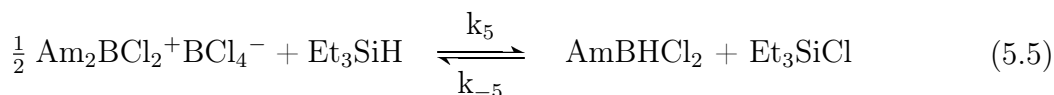
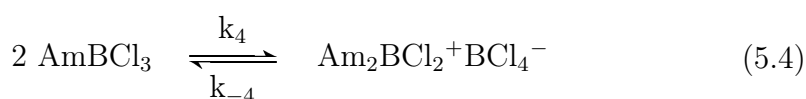
Abbildung 5.41: Typisches ^{11}B -Spektrum der Kinetikmessungen zu Beginn der Hydrierungsreaktion (24 scans, A: $\text{Et}_2\text{PhNBCl}_3$, B: Diammoniat, C: $\text{Et}_2\text{PhNBHCl}_2$, D: $\text{Et}_2\text{PhNBH}_2\text{Cl}$, E: $\text{Et}_2\text{PhNBH}_3$)

integration durchgeführt. In Abbildung 5.41 ist ein typisches ^{11}B -Differenzspektrum zu Reaktionsbeginn (24 Scans) vor der Integration dargestellt.

Mit Hilfe des nicht kommerziellen Programms *Tenua*⁷, welches in der Lage ist, kinetische Daten zu analysieren, wurden aus den integrierten Spektren die kinetischen Parameter ermittelt. Dazu wurde ein Reaktionssystem programmiert, das möglichst viele der in Abbildung 5.40 aufgeführten Reaktionen beinhalten sollte. Von diesem Reaktionssystem wurden die Geschwindigkeitskonstanten so optimiert, dass die durch numerische Integration erzeugten theoretischen Konzentrationsverläufe mit den experimentellen Daten eine möglichst hohe Übereinstimmung liefern. Die Optimierung erfolgte sowohl mit der im Programm implementierten Simplex-Methode, als auch durch manuelles variieren der Geschwindigkeitskonstanten innerhalb sinnvoller Grenzen.

⁷ Tenua 2.0: The kinetics simulator for Java; Daniel Wachsstock, MD, tenua@bililite.com, <http://bililite.com/tenua/>

Für die Berechnungen wurden folgende Reaktionsgleichungen verwendet:



Gleichungen 5.1 bis 5.3 geben die drei Hydrierungsschritte wieder. Die Bildung des Diammoniates von $\text{Et}_2\text{PhNBCl}_3$ wird mit Gleichung 5.4 beschrieben. Die weiteren Diammoniate, deren Signale sich mit denen der jeweiligen 1:1 Addukte überlagerten, konnten nicht explizit integriert werden. Aufgrund dessen wurde die Hydrierung von $\text{Am}_2\text{BCl}_2^+ \text{BCl}_4^-$ durch Gleichung 5.5 angenähert und die übrigen Diammoniate vernachlässigt. Die letzten beiden Reaktionen beschreiben die Chlorid-Hydrid-Austauschgleichgewichte der Addukte.

Vernachlässigt werden musste die Geschwindigkeit der Dissoziation der Addukte bzw. deren Dissoziationskonstanten. Zum einen waren hierfür keine verlässlichen Daten verfügbar und zum anderen ließen sich in den meisten Fällen keine undissoziierten Spezies nachweisen. Ebenfalls vernachlässigt werden mussten mögliche Austauschgleichgewichte zwischen den verschiedenen Diammoniaten und den frei-

en Borspezies. Aufgrund der geringen Konzentrationen, in denen die teilhydrierten Diammoniate vorkommen (meist unter 5 %), wirkt sich der Fehler aber kaum auf die Konzentrationsverläufe der Addukte und damit deren Hydrierungsgeschwindigkeit aus. Nur der Abfall der $\text{Am}_2\text{BCl}_2^+\text{BCl}_4^-$ -Konzentration wird gegen Reaktionsende als zu flach beschrieben. Ähnliche Effekte würden auch bei den Addukten auftreten, wenn deren Synproportionierungsverhalten vernachlässigt werden würde.

Zur Eingrenzung der Parameter innerhalb sinnvoller Grenzen wurden die Erkenntnisse aus den vorherigen Abschnitten angewendet. Die am schnellsten ablaufenden Reaktionen im System sind die beiden Synproportionierungsreaktionen der Addukte (Gleichungen 5.6 und 5.7). Bei den Synthesen und den Untersuchungen an den verschiedenen teilhydrierten Spezies (Seiten 45 ff. und 88 ff.) konnte kein Unterschied zwischen den Bildungsgeschwindigkeiten des BHCl_2 - und des BH_2Cl -Adduktes festgestellt werden. Aufgrund dessen sollten k_{+6} und k_{+7} etwa gleich groß sein. Die nächstlangsamere Reaktion ist die Diammoniatbildung aus Diethylanilin-Bortrichlorid (Gleichung 5.4) und erst dann folgen die drei Hydrierungsschritte der Addukte. Aus den Berechnungen (Seite 83) und auch anhand der erhaltenen Kinetikkurven geht hervor, dass jeder Hydrierungsschritt aufwendiger ist als der vorangegangene. Demzufolge sollte jeder weitere Schritt eine höhere Aktivierungsenergie und damit eine geringere Geschwindigkeitskonstante besitzen. Weiterhin galt zu beachten, dass die Hydrierung des Diammoniates (Gleichung 5.5) wesentlich langsamer abläuft als die des BCl_3 -Adduktes. Wo es sinnvoll war, wurde versucht, die Rückreaktionen zu unterdrücken ($k = 0$). Dies trifft auf die ersten beiden Hydrierungsschritte zu, für die kein Reaktionsgleichgewicht festgestellt werden konnte und auf die Bildung des BCl_3 -Adduktes aus dem Diammoniat, wo das Gleichgewicht sehr stark auf die Diammoniatseite verschoben ist. Auch die Disproportionierungsgeschwindigkeit der BHCl_2 - und BH_2Cl -Addukte kann mit 0 angenähert werden, da sich das Gleichgewicht ausschließlich auf der Seite der Synproportionierungsprodukte befindet. Abbildung 5.42 auf Seite 139 zeigt die gemessenen Konzentrationsverläufe zusammen mit den optimierten Geschwindigkeitsgleichungen.

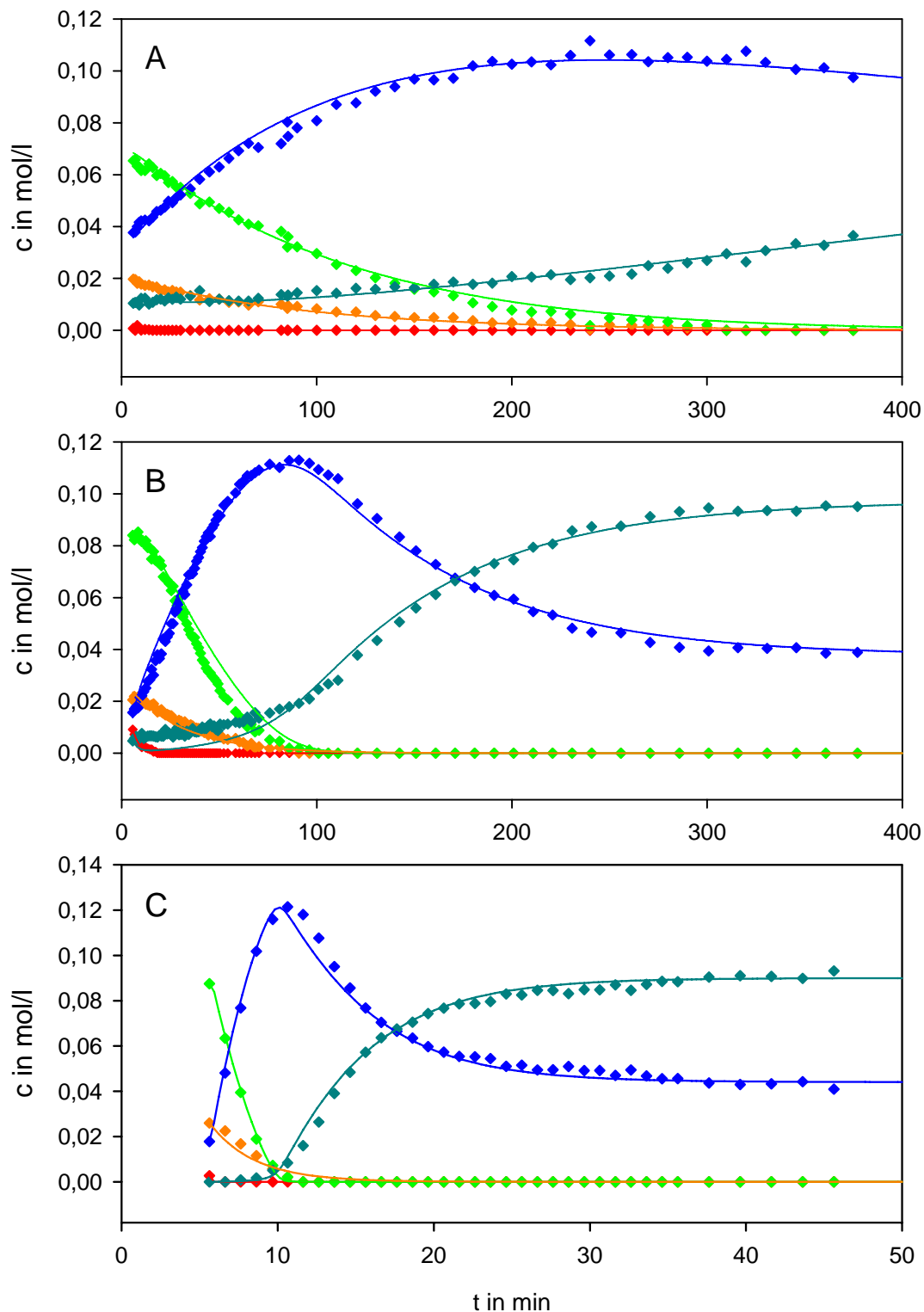


Abbildung 5.42: Gemessene Konzentrationsverläufe (\diamond) und optimierte Geschwindigkeitsgleichungen (—) bei 10 °C (A), 20 °C (B) und 40 °C (C). Rot: Et₂PhNBHCl₃, Orange: (Et₂PhN)₂BCl₂⁺BCl₄⁻, Grün: Et₂PhNBHCl₂, Blau: Et₂PhNBH₂Cl, Türkis: Et₂PhNBH₃)

5 Ergebnisse

Abbildung 5.43: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten der Hydrierung des N,N-Diethylanilin-Bortrichlorid-Adduktes mit Triethylsilan (Angaben in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)

	10 °C	20 °C	40 °C	
k_{+1}	0,005	0,05	0,2	$\text{ABCl}_3 + \text{Et}_3\text{SiH} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{ABHCl}_2 + \text{Et}_3\text{SiCl}$
k_{-1}	0	0	0	
k_{+2}	0,0025	0,0047	0,093	$\text{ABHCl}_2 + \text{Et}_3\text{SiH} \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} \text{ABH}_2\text{Cl} + \text{Et}_3\text{SiCl}$
k_{-2}	0	0	0	
k_{+3}	0,00024	0,0021	0,03	$\text{ABH}_2\text{Cl} + \text{Et}_3\text{SiH} \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} \text{ABH}_3 + \text{Et}_3\text{SiCl}$
k_{-3}	0,0008	0,009	0,17	
k_{+4}	0,02	0,2	3	$2 \text{ABCl}_3 \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_4} \text{A}_2\text{BCl}_2^+\text{BCl}_4^-$
k_{-4}	0	0	0	
k_{+5}	0,0025	0,008	0,08	$0,5 \text{A}_2\text{BCl}_2^+\text{BCl}_4^- + \text{Et}_3\text{SiH} \xrightleftharpoons[k_{-5}]{k_5} \text{ABHCl}_2 + \text{Et}_3\text{SiCl}$
k_{-5}	0	0	0	
k_{+6}	0,1	4	70	$\text{ABCl}_3 + \text{ABH}_2\text{Cl} \xrightleftharpoons[k_{-6}]{k_6} 2 \text{ABHCl}_2$
k_{-6}	0	0	0	
k_{+7}	0,1	4	70	$\text{ABHCl}_2 + \text{ABH}_3 \xrightleftharpoons[k_{-7}]{k_7} 2 \text{ABH}_2\text{Cl}$
k_{-7}	0	0	0	

Die simulierten Funktionen geben die gemessenen Konzentrationsverläufe richtig wieder. Die kleineren Abweichungen sind auf die vernachlässigten Diammoniate zurückzuführen, da deren Signale mit denen der jeweiligen Addukte zusammen integriert werden mussten.

In Tabelle 5.43 sind die dazugehörigen Geschwindigkeitskonstanten aufgelistet. Dabei wird ersichtlich, dass die Randbedingungen eingehalten werden konnten. Dennoch zeigte sich beim Optimieren, dass einige k-Werte nur einen geringen Einfluss auf den Kurvenverlauf haben. Dazu zählen k_1 , k_4 und k_6 . Bei diesen führen Abweichungen von z. T. mehr als 100 % zu keiner wesentlichen Verschlechterung der beschreibenden Funktionen. Auch bei k-Werten, die an sich empfindlich sind (k_2 , k_3 und k_7), d. h. wo Abweichungen von 5 % bereits eine große Veränderung des Kurvenverlaufs bewirken, besitzen einen größeren Fehler, da durch Variation der anderen k-Werte die Abweichung teilweise wieder kompensiert werden kann. Die hier aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten sind deswegen besser als Näherungen aufzufassen. Auf eine Bestimmung von Aktivierungsenergien wurde daher verzichtet.

5.3.4 Zusammenfassung

Die Hydrierung von Diethylanilin-Bortrichlorid läuft wesentlich schneller ab als die des Triethylamin-Adduktes. Auch bei milden Bedingungen lassen sich in kurzer Zeit hohe Umsätze erzielen. Als Ursache gilt hier die wesentlich schwächere BN-Bindung, auch wenn der Dissoziationsgrad unter den Hydrierungsbedingungen noch so gering war, dass in den NMR-Spektren keine freien Borane (weder Monomere, noch Dimere) detektiert werden konnten. Im weiteren Verlauf der Reaktion wird ein quasi-Gleichgewicht zwischen dem BH_2Cl - und dem BH_3 -Addukt (und den Silanen) erreicht, welches sich über einen längeren Zeitraum nur geringfügig ändert. Es erscheint möglich, dass sich während der Hydrierung katalytisch aktive Spezies bilden, die die Hydrierung beschleunigen, aber mit weiterem Fortschreiten der Reaktion wieder zerfallen und damit die Reaktion wieder verlangsamen. Ein ähnliches Verhalten wurde z. B. auch bei Dehydrierungsreaktionen verschiedener Bor-Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen, wie Borazan oder CTB ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_{12}$) festgestellt.

Die ermittelten k -Werte besitzen zum Teil eine große Streubreite und können deswegen nur einen Anhaltspunkt über das reale Verhalten des Systems liefern. Es konnte zwar der Großteil der stattfindenden Reaktionen richtig beschrieben werden, aber eine genauere Bestimmung deren Geschwindigkeitskonstanten würde viele weitere Hydrierungsexperimente erfordern. Dazu blieb aber im Rahmen dieser Arbeit aufgrund des Fokusses auf die neuartige Hydrierung mit Wasserstoff zu wenig Zeit.

Auch aufgrund der Hydrierungsexperimente mit Triethylsilan lässt sich sagen, dass N,N-Dialkylaniline allgemein von allen in dieser Arbeit untersuchten Aminen für die Hydrierung mit Wasserstoff am besten geeignet sind. Läuft die Hydrierung ähnlich schnell ab, wie die Hydrierung mit Et_3SiH , spielen auch die in Abschnitt 5.2 beschriebenen Nebenreaktionen keine Rolle mehr, da die BH_3 -Addukte im Gegensatz zu den Chlorboran-Addukten stabil sind. Triethylamin (und Trialkylamine allgemein) sind hingegen zu schwach dissoziiert, um bei milden Bedingungen eine schnelle Hydrierung zu ermöglichen.

5.4 Hydrierung mit Wasserstoff

5.4.1 Allgemeines

Die Hydrierung mit Wasserstoff erfolgte unter Druck in verschiedenen Autoklaven. Die Befüllung der Autoklaven wurde in einer Glovebox durchgeführt wobei für jeden Hydrierungsansatz 2–5 ml Reaktionslösung verwendet wurden. Detaillierte Informationen zu den einzelnen Reaktionsansätzen befinden sich im Anhang ab Seite 247.⁸ Meist wurde bei 60 °C und einem H₂-Druck von 40 bar gearbeitet und die Reaktion nach 7 Tagen beendet. Die BCl₃-Konzentration betrug bei den Ansätzen etwa 0,3 mol/l, was einer Stoffmenge von 1 mmol Bor pro Ansatz entspricht.

5.4.2 Hydrierversuche im Einkammerreaktor

Als Einkammerreaktoren wurden zuerst umgebaute DSC 80 Messzellen des Typs „Vacuum High Pressure“ 31/1506 aus Hastelloy C-276 verwendet (Innenvolumen ca. 10 ml). Später kamen eigens für diesen Zweck angefertigte Edelstahlautoklaven mit ähnlichem Fassungsvermögen zum Einsatz. Als Anschlüsse wurden in beiden Fällen geeignete (für bis 200 °C und 170 bar verwendbare) Swagelok-Verschraubungen und Hähne aus Edelstahl verwendet und bei einigen Experimenten wurde ein Drucksensor des Typs PAA-23H/8465.1 von Keller angeschlossen, um den Abfall des Wasserstoffdruckes verfolgen zu können. Der Aufbau der Hydrierapparatur ist in Abbildung 5.44 dargestellt.

Hydrierung von Triethylamin-Bortrichlorid

Hydrierexperimente mit Triethylamin-Bortrichlorid wurden sowohl mit als auch ohne zusätzliches Triethylamin (vgl. Formel 1.3) durchgeführt. Da die entstandenen Reaktionsprodukte vergleichbar waren, wird im Folgenden zwischen beiden Vari-

⁸Zu einigen Hydrierungsuntersuchungen, insbesondere den Experimenten mit N,N-2,4,6-Pentamethylanilin, lassen sich in der Diplomarbeit von Christian Reller weitere Details nachlesen.

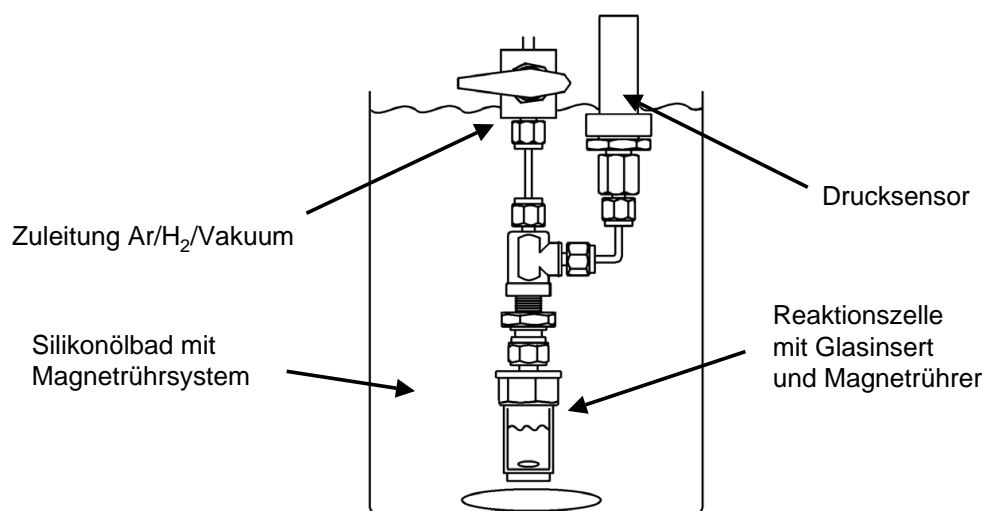


Abbildung 5.44: Autoklavenapparatur mit angeschlossenem Drucksensor

anten nicht explizit unterschieden. Bei Hydrierungsexperimenten in Toluol (60 °C, 40 bar H₂) wurden nach 7 Tagen Reaktionsdauer 0,5 % BHCl₂-Addukt gebildet. In Gegenwart des Wilkinson-Katalysators erhöhte sich die Ausbeute auf 10 %. Bei einer kinetischen Verfolgung der Reaktion wurde nach wenigen Stunden erstmals das Signal des BHCl₂-Adduktes detektiert. Die Bildungsgeschwindigkeit des Addukts war dabei über die gesamte Woche konstant. Zusätzlich entstanden geringe Mengen an BCl₄⁻-Ionen und (im Falle der Katalysatorexperimente) mehrere kleine Signale unbekannter Herkunft zwischen 10 und 12 ppm. Die gleichen Hydrierungsansätze wurden auch in CH₂Cl₂ durchgeführt. Dabei wurden andere Reaktionsprodukte erhalten. Es setzten sich mehr als 70 % des Bors zu BCl₄⁻-Ionen um, wobei geringe Mengen dreifach koordinierter Borverbindungen (28-30 ppm) entstanden. Hydroborane konnten nicht nachgewiesen werden.

Zu Vergleichszwecken wurden identische Reaktionsansätze in Schlenkgefäßen als Referenzexperimente durchgeführt, wobei lediglich die 40 bar H₂ durch 1 bar Argon ersetzt wurden. Während der Reaktion färbten sich die Lösungen blassgelb bis rötlich und es bildete sich ein farbloser Niederschlag bestehend aus Et₃NBCl₃ und Et₃NHCl. Interessanterweise entstanden in Toluol auch ohne die Gegenwart von H₂ etwa 1 % BHCl₂-Addukt zusammen mit einer ähnlichen Stoffmenge BCl₄⁻. In

CH_2Cl_2 wurden keine hydrierten Produkte erhalten. Stattdessen setzten sich 10 % des Bors zu BCl_4^- um.

Diese experimentellen Befunde zeigen, dass Et_3NBCl_3 in Toluol selbst in Gegenwart des Wilkinson-Katalysators nur langsam hydriert wird und dass auch bei Abwesenheit von H_2 geringe Mengen des BHCl_2 -Addukts gebildet werden. In CH_2Cl_2 entstanden verstärkt BCl_4^- -Ionen während die BHCl_2 -Bildung ausblieb.

Um die Frage zu beantworten, woher der Wasserstoff genau kommt, der in Toluol ohne H_2 zu Hydrierungsprodukten führt, wurden weitere Untersuchungen (u. a. mit Toluol- d_8 als Lösungsmittel und Experimente mit anschließender Hydrolyse der Produkte in Wasser und D_2O) durchgeführt. Diese zeigten, dass der Wasserstoff weder von Toluol (keine B-D Bindungen nachweisbar) noch von Triethylamin selbst stammt (Abwesenheit von Iminen, oder deren Spaltungsprodukten). Da sich mit NMR keine Verbindungen nachweisen ließen, von denen der Wasserstoff gestammt haben könnte, wirft sich aufgrund des Ausschlussprinzips die Frage auf, ob eventuell nach dem Ausheizen verbliebene SiOH-Gruppen der Glaswandung der Reaktoren für diese Reaktion verantwortlich sein könnten.

Hydrierung von N,N-Diethylanilin-Bortrichlorid

Bei den Hydrierungsexperimenten mit den Addukten schwacher Amine war eine genaue Quantifizierung der entstehenden Produkte nicht mehr möglich. Viele Signale wiesen eine zu hohe Halbwertsbreite auf und überlagerten sich gegenseitig. Die Phasenkorrektur des Spektrums und die exakte Integration der Signale wurde somit erschwert. Bei besonders verbreiterten Signalen, wie dem des BHCl_2 -Addukts, kann der Fehler dadurch bis zu 30 % betragen.

Katalysatorfreie Hydrierung: Wie in Abschnitt 5.2.1 erwähnt wurde, bildet Diethylanilin-Bortrichlorid in Toluol eine ölige Unterphase. Diese trat auch bei den Hydrierungsexperimenten in diesem Lösungsmittel auf. Die angegebene prozentuale

Verteilung der Reaktionsprodukte ist daher nur auf die Toluolphase bezogen, in der etwa 20–30 % des Bors verblieben.

Nach 7 Tagen Reaktion bei 60 °C und 40 bar Wasserstoffdruck wurden 25 % BHCl_2 -Addukt erhalten. Zu 50 % entstanden Borylierungsprodukte (44, 50 und 62 ppm), zu 15 % BCl_4^- und ein weiteres Signal um 7 ppm (Abbildung 5.45).

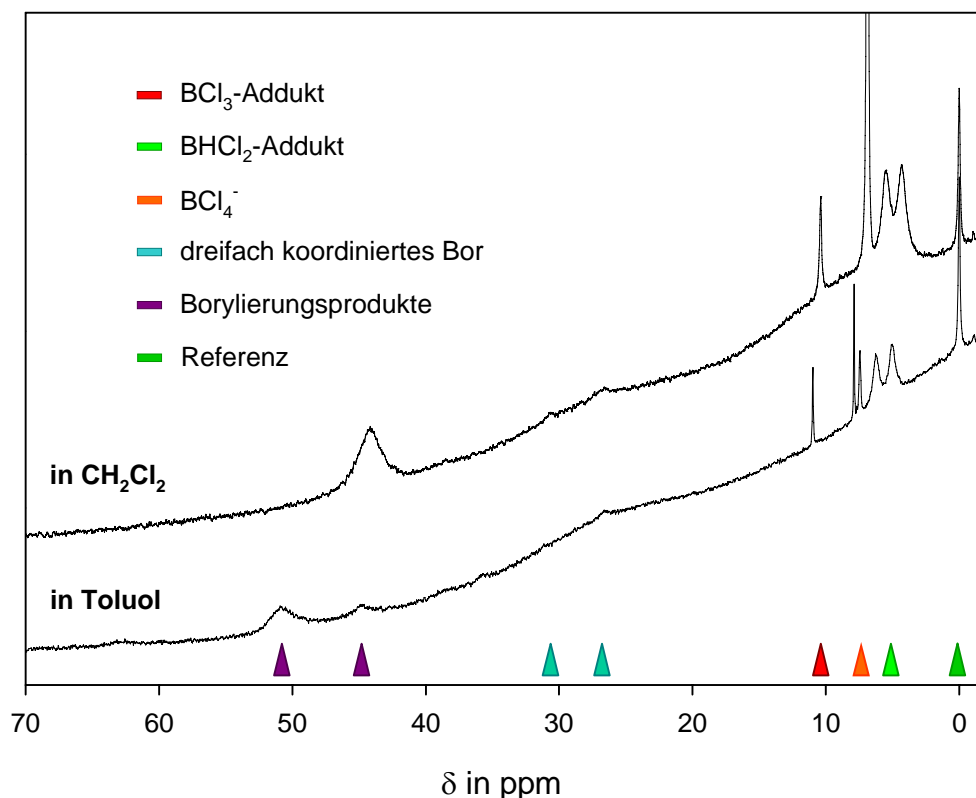


Abbildung 5.45: Typisches ^{11}B -Spektrum der Hydrierungsprodukte in CH_2Cl_2 und Toluol nach 7 Tagen bei 60 °C und 40 bar H_2 -Druck.

Bei den restlichen Prozents handelt es sich um unverbrauchtes BCl_3 -Addukt und verschiedene dreifach koordinierte Borspezies (25 und 30 ppm). Das Referenzexperiment unter Argon lieferte eine ähnliche Produktverteilung wie bei der Reaktion mit Wasserstoff. Auch 18 % BHCl_2 -Addukt konnten in der Toluolphase nachgewiesen werden, wobei sich diese Menge aufgrund der Unterphase relativiert. Aber auch hier konnte mit ähnlichen Hydrolyse- und Deuterierungsuntersuchungen wie bei Triethylamin nicht aufgeklärt werden, woher dieser Wasserstoff genau kommt.

Die Hydrierung in CH_2Cl_2 eröffnete eine bessere Quantisierung der Ausbeute, da hier im Gegensatz zu Toluol keine Unterphase auftrat und die Borverhältnisse direkt aus dem ^{11}B -Spektrum abgelesen werden konnten. Abbildung 5.45 zeigt ein solches Spektrum nach einer 7-tägigen Hydrierung mit 40 bar Wasserstoff bei 60 °C in CH_2Cl_2 . Es entstanden dabei 21 % BHCl_2 -Addukt, 55 % BCl_4^- und 21 % Nebenprodukte. 3 % BCl_3 -Addukt blieben unverändert. Mittels ^{13}C -NMR konnte in der Reaktionslösung $\text{Et}_2\text{PhNBHCl}_2$ eindeutig identifiziert werden. Auffällig war im ^{13}C -Spektrum die starke Peakverbreiterung der Aminsignale. Besonders die CH_2 -, ortho-, para-, und ipso-Kohlenstoffe wiesen Halbwertsbreiten von 3–4 ppm auf und zeigen Austauschprozesse am Stickstoff des Amins an. Als nachteilig bei der Verwendung von CH_2Cl_2 (und auch CDCl_3) erwies sich, dass auch ohne die Gegenwart von H_2 10 % BHCl_2 -Addukt gebildet wurden, was ein noch höherer Wert ist, als in Toluol erhalten wurde.

Katalytische Hydrierung: Die katalytischen Hydrierungen wurden in der Regel mit 0,5 mol-% Katalysator bzgl. BCl_3 durchgeführt. Dies entspricht pro Reaktionsansatz nur wenigen μg . In den Fällen, wo sich der Katalysator im Reaktionsmedium löste, wurde deswegen eine Stammlösung hergestellt und auf mehrere zeitgleich angesetzte Autoklaven verteilt, um den Wägefehler zu verringern.

Für die katalytische Hydrierung in Toluol wurde der Wilkinson-Katalysator verwendet. Nach 7 Tagen bei 60 °C und 40 bar H_2 Druck wurden in der Toluolphase bis zu 70 % BHCl_2 -Addukt und 5 % BH_2Cl -Addukt erhalten, welche auch im ^{13}C -Spektrum eindeutig nachgewiesen werden konnten, nachdem ein Teil des Toluols abdestilliert wurde (Abbildung 5.46 auf Seite 147). Daneben befanden sich wenige Prozent unreaktiertes BCl_3 -Addukt, BCl_4^- und in stark wechselnden Anteilen (5–50 %) Borylierungsprodukte bei 50 ppm. Eine Variation der Temperatur von 20–80 °C brachte mit Ausnahme der Nebenprodukte keine wesentlichen Veränderungen dieser Ausbeute, was ein Hinweis auf ein Reaktionsgleichgewicht sein kann.

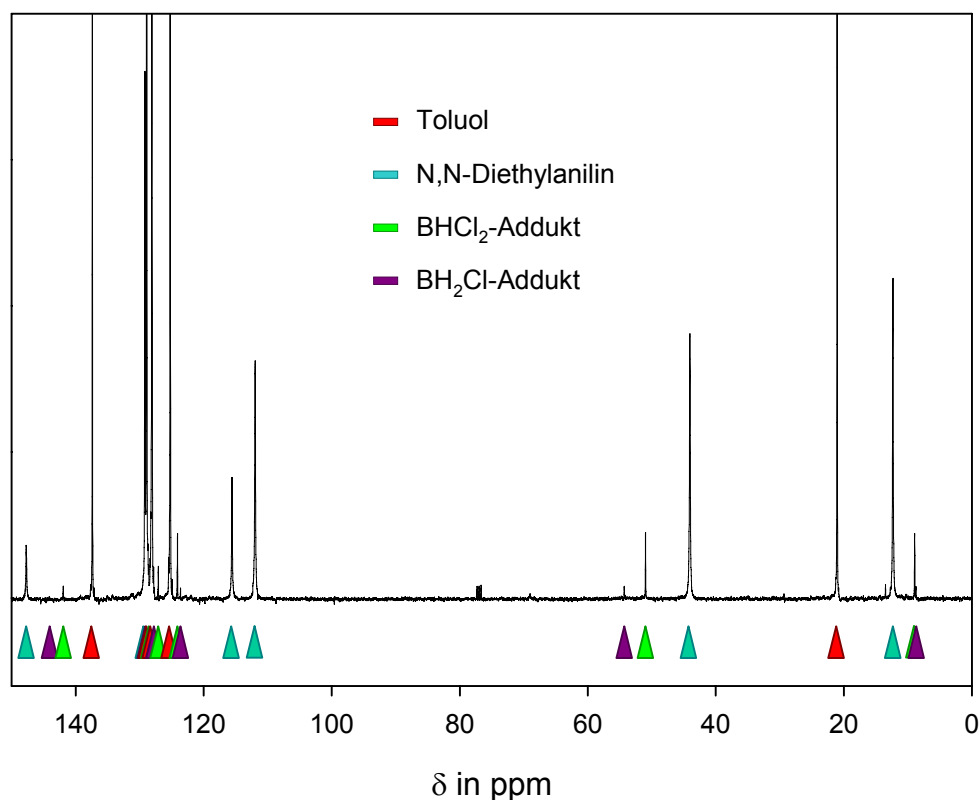


Abbildung 5.46: Typisches ^{13}C -Spektrum der eingeeengten Toluolphase nach der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff.

Weil auch die erhaltenen Druckkurven keinen eindeutigen Aufschluss darüber gaben, wann der Endpunkt der Reaktion erreicht ist, wurden weitere Hydrierungsansätze durchgeführt und zu unterschiedlichen Zeitpunkten abgebrochen. Anhand von NMR-Messungen der Toluolphase dieser Ansätze ließen sich Aussagen machen, wann die Reaktion zum Erliegen kommt. Die prozentualen Anteile über die Zeit sind in Abbildung 5.47 auf Seite 148 dargestellt. Die Anteile der Borylierungsprodukte wurden dabei vernachlässigt. Es ist anhand der Kurvenverläufe ersichtlich, dass die Reaktion im Wesentlichen nach etwa 2 Tagen beendet ist. Danach ändern sich die Produktanteile nur noch marginal.

Neben dem Wilkinson-Katalysator wurden weitere Verbindungen auf ihre Eignung als Hydrierkatalysator getestet. Die Reaktionen wurden bei 15 bar H_2 -Druck durchgeführt und nach 7 Tagen beendet. Aus Gründen der besseren Quantifizierbarkeit

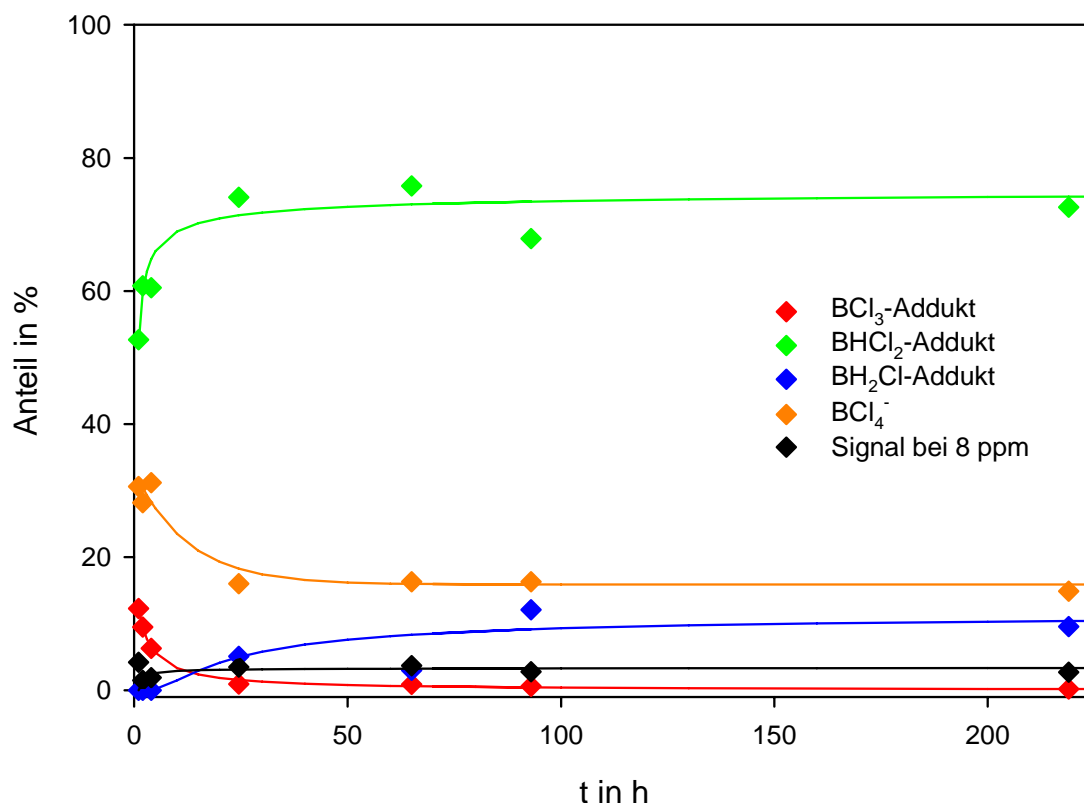


Abbildung 5.47: Zeitlicher Verlauf der prozentualen Produktanteile im ^{11}B -Spektrum während der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff in Toluol.

der Ausbeute wurde CH_2Cl_2 als Lösungsmittel verwendet. In Tabelle 5.17 sind die Produkte aufgelistet, die nach der Hydrierung mit verschiedenen potentiellen Katalysatoren im ^{11}B -Spektrum gefunden wurden.

Als wirksamste Katalysatoren erwiesen sich die auf Rhodium, Palladium und Ruthenium basierenden Verbindungen. Erstaunlicherweise zeigten beide Platinkatalysatoren keine wesentliche Steigerung der Umsätze. Die fehlende Aktivität von IrCl_3 lässt sich mit der sehr geringen Löslichkeit in CH_2Cl_2 erklären. Das Salz konnte nach der Reaktion unverändert wiedergewonnen werden. Im Gegensatz zu IrCl_3 wurden die Metalle von RuCl_3 und dem Wilkinson-Katalysator zum Element reduziert und bildeten schwarze Kolloide, die den eigentlichen Katalysator darstellen. Weiterhin wurde festgestellt, dass Triphenylphosphin boryliert wird.

Tabelle 5.17: Relative Anteile der borhaltigen Reaktionsprodukte in %

Katalysator	BCl_3 -Add.	BCl_4^-	BHCl_2 -Add.	BH_2Cl -Add.	andere
Rh auf Aluminium	2	52	30	0,3	15
Pd auf Al_2O_3	2	35	47	8	9
Pt auf Al_2O_3	1	45	29	-	24
Pt auf Aktivkohle	2	48	31	-	19
RuCl_3	5	49	29	4	13
IrCl_3	3	44	36	-	24
Wilk.-Kat. in Toluol	-	23	70	7	-
ohne Katalysator	7	46	25	-	22

Hydrierung mit Deuterium: Hydrierungsversuche mit Deuterium anstelle von Wasserstoff sollten die Frage klären, ob und wenn ja, wie viel der gebildeten BH-Spezies tatsächlich auf den Wasserstoff der Gasphase zurückzuführen sind. Die Reaktionen wurden in Toluol unter den üblichen Reaktionsbedingungen (60 °C, 40 bar, 7 Tage Reaktionsdauer) durchgeführt.

Die Versuche ohne Katalysator führte nicht zur Bildung von BD-Gruppen. Im ^{11}B -Spektrum wurde nur das Dublett der BHCl_2 -Gruppe detektiert, welches bei ^1H -Entkopplung in ein Singulett überging. Im ^2H -Spektrum wurde im Einklang dazu kein am Bor befindliches Deuterium detektiert. Dafür entstanden ^2H -Signale, die auf einen Wasserstoff-Deuterium-Austausch am Amin hinweisen. Dieser trat besonders an den Methylengruppen bzw. den ortho- und para-Positionen auf. In geringerem Ausmaß wurden auch Methylwasserstoffe von Deuterium ersetzt.

Erst der Zusatz eines Katalysators (in diesem Beispiel der Wilkinson-Katalysator) zeigte die gewünschte Deuterierung am Bor. Im ^{11}B -Spektrum ist anhand des pseudo-Singulett im BHCl_2 -Signal ersichtlich, dass auch Anteile von BDCl_2 enthalten sind (Abbildung 5.48 auf Seite 150 oben). Aufgrund des kleineren gyromagnetischen Verhältnisses von Deuterium im Vergleich zu Wasserstoff ergibt sich eine um den Faktor 6,5 kleinere Kopplungskonstante und das Dublett wird nicht mehr aufgelöst. Auch im ^2H -Spektrum lässt sich am Bor befindliches Deuterium nachweisen (Abbildung 5.48 unten). Die zwei Signale entsprechen dem BDCl_2 - (BHCl_2 : 4,0 ppm) und BD_2Cl -

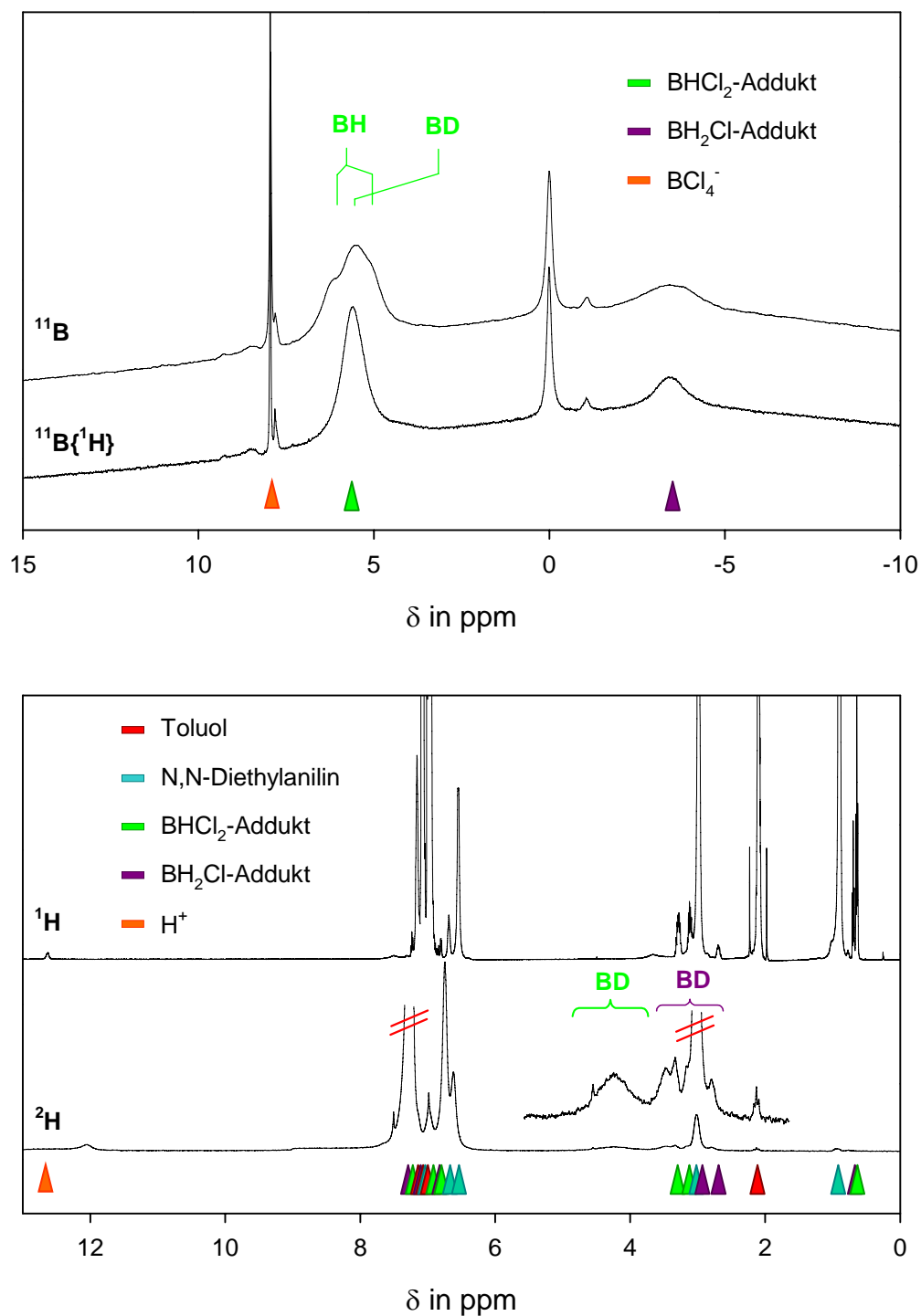


Abbildung 5.48: Reaktionslösung des Deuterierungsexperimentes nach Zugabe von CDCl_3 als Locksubstanz. Oben: ^{11}B - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum. Unten: ^1H - und ^2H -Spektrum. (CDCl_3 -Signal wurde aus Übersichtlichkeitsgründen abgeschnitten.)

Addukt (BH_2Cl : 3,1 ppm). Außerdem lässt sich bei 12 ppm die D^+ -Resonanz des dazugehörigen Ammoniumsalzes erkennen, welche den Beleg für eine vollständige heterolytische Wasserstoffspaltung liefert.⁹

Die weiteren Signale im ^2H -Spektrum zeigen, dass bei Gegenwart des Wilkinson-Katalysators der HD-Austausch an den ortho- und para-Positionen des Amins um den Faktor 10 verstärkt wird und damit wesentlich schneller abläuft, als an den CH_2 -Gruppen.

Hydrierung von N,N-Diethyl-p-toluidin-Bortrichlorid

Die Hydrierung von BCl_3 mit Diethyl-p-toluidin besitzt große Ähnlichkeit zur Hydrierung mit Diethylanilin. Lediglich die Bildung von p-Borylierungsprodukten wurde unterdrückt. Bei den meisten Experimenten betrug der Anteil nur noch 10 %, was offensichtlich auf die weiterhin stattfindende Borylierung der o-Positionen zurückzuführen ist.

Analog Diethylanilin findet ohne Katalysator keine Hydrierung statt. Nur wenn die Reaktion in einem Glasgefäß durchgeführt wird bildet sich allmählich das BHCl_2 -Addukt (10–15 % nach 7 Tagen) welches aber auch ohne die Gegenwart von H_2 entsteht.

Bei der katalytischen Hydrierung wurden ebenfalls ähnliche Produktanteile, wie bei Diethylanilin erhalten. Die Ansätze wurden in Toluol unter den üblichen Bedingungen (60 °C, 40 bar H_2 , 7 Tage Reaktionsdauer) durchgeführt. Dabei wurden auch neue Katalysatoren eingesetzt. Mit $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4]$ sollte das Ausmaß der Kolloidbildung verringert werden - da das Palladium im Komplex in der Oxidationsstufe 0 vorliegt kann es nicht weiter reduziert werden. Dadurch ist eine Steigerung der katalytischen Aktivität zu erwarten, weil alle katalytischen Zentren an der Reaktion teilnehmen können und nicht nur die an der Kolloidoberfläche. Außerdem kam

⁹Aufgrund des Isotopeneffekts stimmen die ^2H -Verschiebungen nicht exakt mit den ^1H -Verschiebungen überein. Die farbigen Markierungen beziehen sich auf die ^1H -Verschiebungen.

5 Ergebnisse

bei diesen Versuchen erstmals das auf Seite 46 beschriebene P-1 Nickel zum Einsatz. Tabelle 5.18 gibt eine Übersicht über die prozentualen Produktanteile des ^{11}B -Spektrums. Aus Validierungsgründen wurden zwei Wiederholungsexperimente mit P1-Nickel durchgeführt.

Tabelle 5.18: Prozentuale Borgehalte der Toluolphase nach der katalytischen Hydrierung von N,N-Diethyl-p-toluidin-Bortrichlorid

Kat.	BCl_3	BHCl_2	BH_2Cl	BCl_4^-	A ³	B ³	C ³	D ³
P1-Ni	1,8	40,7	0,0	39,1	7,7	1,6	5,1	8,0
P1-Ni	2,8	25,6	1,1	51,7	6,4	2,7	3,4	6,3
P1-Ni	3,6	25,9	1,7	48,2	6,0	3,2	5,7	5,7
$\text{Pd}(\text{TTP})_4^1$	0,6	33,4	3,2	39,8	6,8	2,1	7,8	3,7
Wilk. ²	1,0	39,0	5,0	44,0	6,0	2,0	4,0	0,0

¹ TTP = Triphenylphosphin

² Wilkinson-Katalysator

³ A = 25 ppm, B = 30 ppm, C = 38 ppm, D = 44 ppm Signal im ^{11}B -Spektrum

Man erkennt, dass sich zum einen die Umsätze bei allen Katalysatoren ähneln und zum anderen, dass die Ausbeuten an Hydrierungsprodukten (etwa 30 % BHCl_2 und 5 % BH_2Cl) mit den analogen Untersuchungen am Diethylanilin-Bortrichlorid-System vergleichbar sind. Die Ausbeuten mit $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_4]$ sind nicht signifikant höher als bei den beiden anderen Katalysatoren. Dies liegt darin begründet, dass Palladium auch hier Kolloide bildete. Auffällig ist der geringe Gehalt an Borylierungsprodukten. Das Signal bei 44 ppm lässt sich auf eine BCl_2 -Gruppe zurückführen, die sich in ortho-Stellung am Aromaten befindet. Resonanzen >50 ppm, die für eine Mehrfachborylierung sprechen, wurden nicht detektiert.

Hydrierung von N,N,2,4,6-Pentamethylanilin-Bortrichlorid

Die Hydrierungsexperimente mit diesem Addukt in Toluol- d_8 führten nur zu niedrigen Ausbeuten. In der Reaktionslösung wurden zwar 14 % BHCl_2 -Addukt detektiert; allerdings war die Gesamtintensität der Signale nur sehr niedrig, was dafür spricht, dass ein Großteil des Bors sich über die Gasphase (bzw. während der Probenpräpa-

ration für das NMR, wie sich später herausstellen sollte) verflüchtigt haben muss. In CDCl_3 wurden keine Hydrierungsprodukte detektiert. Weder bei den Hydrierungsansätzen noch bei Referenzuntersuchungen ohne Wasserstoff wurden Borylierungsprodukte gebildet.

Hydrierung weiterer Addukte

Im Screeningverfahren wurden eine Reihe weiterer Addukte den erwähnten Hydrierungsbedingungen (4-facher Aminüberschuss, 60 °C, 40 bar H_2 , eine Woche Reaktionsdauer) unterworfen. **DABCO-Bortrichlorid** verhält sich in Toluol gänzlich inert. Auch in Gegenwart des Wilkinson-Katalysators wurde keine Reaktion festgestellt.

N,N-Diethylanilinium-tetrachloroboranat erwies sich als schlecht hydrierbar. In 8 Tagen bildeten sich nur 5 % BHCl_2 -Addukt. Zusätzlich entstanden 10 % Verbindungen mit dreifach koordiniertem Bor (bei 26 bzw. 39 ppm im ^{11}B -Spektrum).

N-Benzyl-N-Methylanilin-Bortrichlorid wurde innerhalb von 6 Tagen zu 13 % zum BHCl_2 -Addukt hydriert. Daneben entstanden 20 % BCl_4^- -Ionen und teilweise Alkyl- und Aryl-Borylierungsprodukte (44, 50 und 61 ppm). Aufgrund der Analogie zum N,N-Diethylanilin ist auch hier zu erwarten, dass ein Großteil der Hydroborane nicht aus H_2 gebildet wurde.

Aus **N-Methyldiphenylamin und Bortrichlorid** bildeten sich in Toluol trotz der Instabilität des BCl_3 -Adduktes 10 % komplexiertes BHCl_2 . Erwartungsgemäß wurden größere Mengen Borylierungsprodukte (52 ppm, 40 %) und BCl_4^- -Ionen (10 %) erhalten.

Aus **N-Ethyldiphenylamin und Bortrichlorid** bildeten sich in CH_2Cl_2 5 % BHCl_2 -Addukt (und zum Teil auch BHCl_3^- -Ionen). Auch hier waren die Hauptkomponenten BCl_4^- (60 %) und Borylierungsprodukte (35 %). Der Zusatz des Wilkinson-Katalysators führte zu keiner wesentlichen Veränderung der Produktzu-

sammensetzung.

Wie zu erwarten wurden mit **Triphenylamin und Bortrichlorid** in CH_2Cl_2 keine Hydrierungsprodukte enthalten. Mehr als 70 % des Bors verursachte ein Signal bei 25 ppm, bei dem es sich um Ph_2NBCl_2 handeln könnte. Allerdings wurden keine weiteren Spaltungsprodukte des Amins gefunden. Das übrige Bor setzte sich zu Aryl- BCl_2 um.

2,6-Diisopropyl-N,N-dimethylanilin-Bortrichlorid zersetzt sich in CH_2Cl_2 unter den Hydrierungsbedingungen vollständig. Nach einer Woche ließen sich im ^{11}B -Spektrum 70 % BCl_4^- -Ionen, 3 % BHCl_2 -Addukt und etwas dreifach koordiniertes Bor zuordnen. Zu 25 % entstand eine unbekannte Spezies, welche ein Signal bei 16 ppm verursachte. Weiterhin wurden mehrere kleinere Signale um 30 ppm detektiert.

Bei der Hydrierung von **1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-Bortrichlorid** in Methylenchlorid entstehen aus dem Bor ähnliche Produkte wie bei 2,6-Diisopropyl-N,N-dimethylanilin (40 % BCl_4^- , 40 % 19 ppm, der Rest bildete mehrere Signale zwischen 28 und 32 ppm).

Von den stabileren Anilinderivaten Diethyl-p-toluidin und PMA wurde versucht, die entsprechenden **Bortribromid-Addukte** in Toluol bzw. CDCl_3 zu hydrieren. Die NMR-Spektren lieferten aber in allen Fällen nur sehr breite, nicht auswertbare Signale. Die chemischen Verschiebungen der relevanten Addukte im ^{11}B -Spektrum liegen sehr nahe beieinander (-5 bis -10 ppm), so dass sich deren Signale überlagern. Deswegen waren auch deren Aufspaltungsmuster kaum erkennbar. Es konnten lediglich etwa 20 % Borylierungsprodukte eindeutig nachgewiesen werden. Außerdem lässt sich aufgrund der Hochfeldverschiebung der Hauptintensitäten im ^{11}B -Spektrum bei der Hydrierung in Gegenwart des Wilkinson-Katalysators auf eine ähnliche Umsatzsteigerung wie bei den BCl_3 -Addukten schließen.

Konsequenzen

Die durchgeführten Hydrierungsansätze zeigten deutlich, dass die Hydrierung unabhängig vom verwendeten Amin nur sehr schlecht abläuft und ein Katalysator für den Ablauf der Reaktion notwendig ist (Die bei einigen katalysatorfreien Ansätzen entstandenen BHCl_2 -Addukte stammen von unerwünschten Nebenreaktionen.). Neben den ungünstigen $\Delta_R G$ -Werten und der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit stellte sich eine Tatsache als besonders problematisch heraus: Die im Recycling-schema (Gleichung 1.3 auf Seite 9) angenommene Bildung und Ausfällung des HCl -Adduktes, welche das Reaktionsgleichgewicht zugunsten der Addukte verschieben sollte, erwies sich als unrealistisch. Mit Triethylamin bildete sich zwar teilweise ein HCl -Addukt; bei allen schwächeren Basen reagierte das Chlorid jedoch sofort quantitativ mit dem freien BCl_3 unter der Bildung von BCl_4^- -Ionen und entzog dadurch dem System BCl_3 . Der vollständige Ablauf der Reaktion nach Gleichung 2.1 kann sich dadurch nicht realisieren lassen. Vielmehr besteht die Tendenz, dass die Hydrierung nach folgender Reaktion zum Erliegen kommt:



In den meisten Fällen bildete das Ammoniumtetrachloroboratan in Toluol eine Unterphase. Da sich das Tetrachloroboratan-Ion nur sehr schlecht hydrieren lässt, ist das darin enthaltene Bor quasi aus dem System entfernt und verhindert eine höhere Ausbeute. Theoretisch ließe sich das Problem durch die Verwendung starker Basen umgehen, wodurch (analog Triethylamin) die Bildung von freiem BCl_3 unterdrückt und dadurch die Ausfällung des HCl -Adduktes ermöglicht wird. Praktisch ist dies aber nicht realisierbar, da so die Hydrierung aufgrund der höheren Aktivierungsenergie (und der niedrigeren Temperaturen) noch langsamer ablaufen würde. Deshalb wurde von dem Prinzip der Ausfällung des Hydrochlorids als thermodynamischen Treiber Abstand genommen und stattdessen versucht, die BCl_4^- -Bildung durch Geringhalten der Konzentration an freiem Chlorid zu unterdrücken. Dazu

wurden zum einen Experimente mit verschiedenen starken Chloridakzeptoren durchgeführt (Abschnitt 5.5.2) und zum anderen wurde ein neues Konzept erarbeitet, um den entstehenden Chlorwasserstoff über die Gasphase aus dem Reaktionsgleichgewicht zu entfernen. Dazu wurde ein Zweiautoklavenreaktor entwickelt und mit diesem die Hydrierungsexperimente fortgesetzt (siehe Abschnitt 5.4.3).

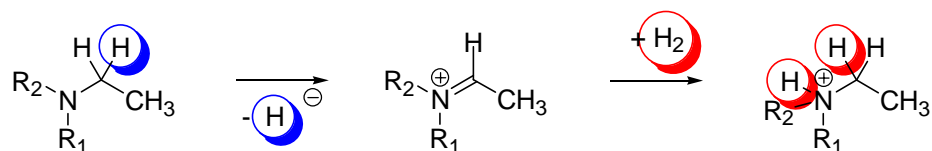
Auch mit gängigen Hydrierungskatalysatoren, wie dem Wilkinson-Katalysator oder den Metallen der 8. Nebengruppe, verlief die Reaktion bei 60 °C noch sehr langsam. Bei Trialkylaminen (Et_3N , DABCO) war nach 7 Tagen fast kein Umsatz im Sinne der beabsichtigten Reaktion erkennbar. Bei den dialkylanilinbasierten Hilfsbasen lief die Reaktion aufgrund der labileren B-N Bindung schneller ab, aber für ein industriell nutzbares Verfahren war und ist die Entwicklung besserer Katalysatoren unumgänglich.

Metallkomplexe als Hydrierkatalysatoren erwiesen sich bei den Untersuchungen als ungeeignet und eine Optimierung der katalytischen Wirkung durch eine geeignete Substitution der Liganden erschien nicht zweckmäßig: Zum einen wurden fast durchgängig die Metallzentren reduziert und bildeten Kolloide, welche offenbar den eigentlichen Katalysator darstellten. Zum anderen trat das Problem auf, dass die Liganden verschiedene Nebenreaktionen mit den Boranen eingingen (besonders ausgeprägt war die Borylierung der Phenylringe) und somit Bor aus dem System entzogen. Als Katalysator mit dem größten Weiterentwicklungspotential stellte sich P-1 Nickel heraus. Dieser Katalysator erwies sich als langzeitstabil und ging keine unerwünschten Nebenreaktionen ein. Da er zudem ohne größeren Aufwand herzustellen ist, lassen sich durch geeignete Abänderungen der Synthese systematische Optimierungsversuche anstellen. Dazu bietet sich insbesondere die Steuerung der Partikelgröße und die Kombination mit weiteren katalytisch aktiven Metallen an.

Anhand der Deuteriumexperimente konnte gezeigt werden, dass das H_2 (bzw. D_2) der Gasphase heterolytisch gespalten wird und Hydroborane und Ammoniumionen bildet. Darüber hinaus wurde ersichtlich, dass unter den Hydrierungsbedingungen

ein Austausch zwischen den am Amin befindlichen Wasserstoffen und dem Deuterium der Gasphase stattfindet. Dieser trat besonders an den CH_2 -Gruppen und in o- bzw. p-Position am Phenylrest auf. Toluol, das Lösungsmittel, war nicht davon betroffen. Während der Austausch am Aromaten verstärkt in Gegenwart des Wilkinson-Katalysators stattfand, trat der Austausch an der CH_2 -Gruppe auch ohne Katalysator auf (Wobei der katalytische Einfluss der Edelstahlwandung gegenwärtig noch unklar ist und weiterer Untersuchungen bedarf.).

Der Austausch an den CH_2 -Gruppen eröffnet neue Fragen hinsichtlich des Reaktionspfades der Hydrierung. In den Berechnungen mit Gaussian wurde von einer direkten Hydrierung durch H_2 ausgegangen. Es scheint nach den Ergebnissen der Deuteriumexperimente aber auch ein indirekter Weg möglich zu sein:



Demnach erfolgt zuerst eine Hydridabstraktion an der CH_2 -Gruppe durch die starke Lewisäure BCl_3 unter Bildung eines Iminiumkations. Im zweiten Schritt wird die dabei entstandene Doppelbindung katalytisch hydriert. Als Nebenprodukt wären Hydroborierungsprodukte mit Alkyl-Bor-Bindungen zu erwarten, welche bei einigen Ansätzen auch mittels ^{11}B -NMR nachweisbar waren. Im Gegensatz dazu ließen sich weder Iminiumkationen noch Imine eindeutig nachweisen. ^{13}C -Vergleichsdaten dieser Verbindungen waren nicht erhältlich und im ^1H -Spektrum waren keine Veränderungen an den Multipletts der Alkylgruppen erkennbar. Da aber auch im Falle der Alkylborylierungsprodukte keine sichtbaren Veränderungen an den Multipletts im ^1H -Spektrum auftraten, ist es möglich, dass diese in so geringen Konzentrationen vorliegen, dass sie von den übrigen Signalen der Region überlagert werden. Auch mögliche Austauschprozesse können der Grund dafür sein, warum insbesondere das zu erwartende Dublett der CH_3 -Gruppe nicht detektiert werden konnte.

Nachteilig bei den Hydrierungsversuchen waren unerwünschte Nebenreaktionen, wie verschiedene Borylierungsreaktionen und die Diammoniatbildung. Diese traten bei fast allen Aminen auf und senkten die Ausbeute. Interessanterweise gab es aber auch Ansätze, wo keine Borylierung nachweisbar war. Die Ursache für dieses Verhalten ist gegenwärtig noch unklar. Die Nebenreaktionen fanden besonders in den halogenierten Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 und CHCl_3 statt. Auch wenn in diesen Lösungsmitteln keine Phasentrennung auftrat und somit eine einfache Ausbeutebestimmung möglich war, wurde bei den weiteren Experimenten auf diese Lösungsmittel verzichtet. Auch die Teilnahme an chemischen Reaktionen, wie z.B. Friedel-Crafts-Alkylierungen, kann nicht ausgeschlossen werden. Eine weitere Nebenreaktion war die Bildung von BHCl_2 -Addukten. Dessen Ursache und insbesondere die als Hydridquelle dienende Verbindung ist gegenwärtig noch unklar.

5.4.3 Hydrierversuche im Zweikammerreaktor

Bekanntlich war das Ziel, den entstehenden Chlorwasserstoff über die Gasphase abzuführen und so die Bildung von BCl_4^- -Ionen zu verhindern. Es entstand die Idee, dazu eine Zweiautoklavenapparatur zu verwenden, dessen Reaktionsräume über die Gasphase verbunden sind (Siehe Abbildung 5.49).

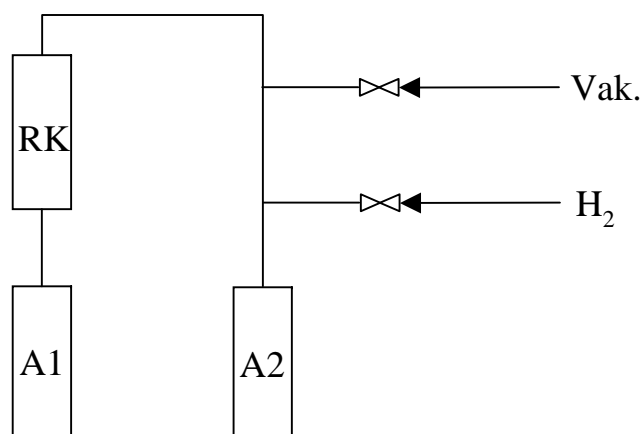


Abbildung 5.49: Schema der Zweiautoklavenapparatur für die Hydrierung von BCl_3 .

Die Autoklaven A1 und A2 sind verschlossen abnehmbar. Vor der Reaktion werden diese befüllt und an die Apparatur angeschlossen. Nach dem Sekurieren des Gasraumes über den Autoklaven wird die gesamte Apparatur mit Wasserstoff beaufschlagt. Im Autoklav A1 findet die Hydrodehalogenierung statt. Der dabei entstehende Chlorwasserstoff wird über die Gasphase abgeführt und in den zweiten Autoklaven A2 geleitet, wo er mit einem Amin unter Bildung eines Ammoniumsalzes reagiert und dadurch dem Reaktionssystem entzogen wird. Ein über A1 befindlicher Rückflusskühler RK (betrieben bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) verhindert dabei, dass neben Chlorwasserstoff noch andere Verbindungen, wie Lösungsmittel, das Amin oder Bortrichlorid in den zweiten Reaktionsraum übertreten können.

Das in A1 befindliche und für die Adduktbildung verwendete Amin war bei allen folgenden Untersuchungen N,N,2,4,6-Pentamethylanilin. Pentamethylanilin besitzt den Vorteil, dass es weder ein Diammoniat bildet, noch von den Borhalogeniden des Reaktionssystems boryliert wird. Auch sonst gab es keine Hinweise auf Zersetzungsreaktionen des Amins. Pentamethylanilin bildet weder mit BCl_3 noch mit „ BH_3 “ ein bei Raumtemperatur nachweisbares Addukt. Interessanterweise sind die teilhydrierten Spezies aber stabiler und lassen sich in Toluol mit NMR auch in höheren Konzentrationen nachweisen. Diese Tatsache ist günstig, da zum einen von Beginn an genug freies BCl_3 für die Reaktion mit H_2 vorhanden ist, und zum anderen entsteht eine zusätzliche thermodynamische Triebkraft, wenn das entstandene BHCl_2 sofort komplex gebunden und damit aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt wird.

In A2 lassen sich verschiedene Amine für die Bindung des Chlorwasserstoffs verwenden. Idealerweise sollten diese nicht flüchtig sein und eine mäßige Basizität besitzen, damit der Chlorwasserstoff zwar leicht gebunden werden kann, aber auch - im Sinne des Recyclingschemas - leicht wieder zu entfernen ist. Am besten erfüllen hier N,N-Dialkylaniline oder N-Ethyldiarylamine die Anforderungen. N,N-Diethylanilin gibt bei Erwärmen im Vakuum Chlorwasserstoff ab, N-Ethyldiphenylamin im Vakuum sogar schon bei Raumtemperatur. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zumeist Diethylanilin verwendet.

5 Ergebnisse

In einem typischen Hydrieransatz wurden 1 ml 1M BCl_3 -Stammlösung in Toluol (1 mmol in Bezug auf BCl_3), 0,54 ml (3 mmol) N,N,2,4,6-Pentamethylanilin, 2 ml Toluol und 1 mg Katalysator in A1 gegeben. In A2 befindet sich eine Lösung von 1 ml (6 mmol) N,N-Diethylanilin in 2 ml Toluol. Die Apparatur wurde mit 40 bar H_2 beaufschlagt und A1 mit Hilfe eines Ölbades auf 60 °C erhitzt. Während der Reaktionsdauer wurden die Reaktanden in A1 durch ein Magnetrührwerk kontinuierlich durchmischt. Anschließend wurde das Autoklavensystem entspannt, zu den Reaktionslösungen CDCl_3 gegeben und NMR-Spektren angefertigt.

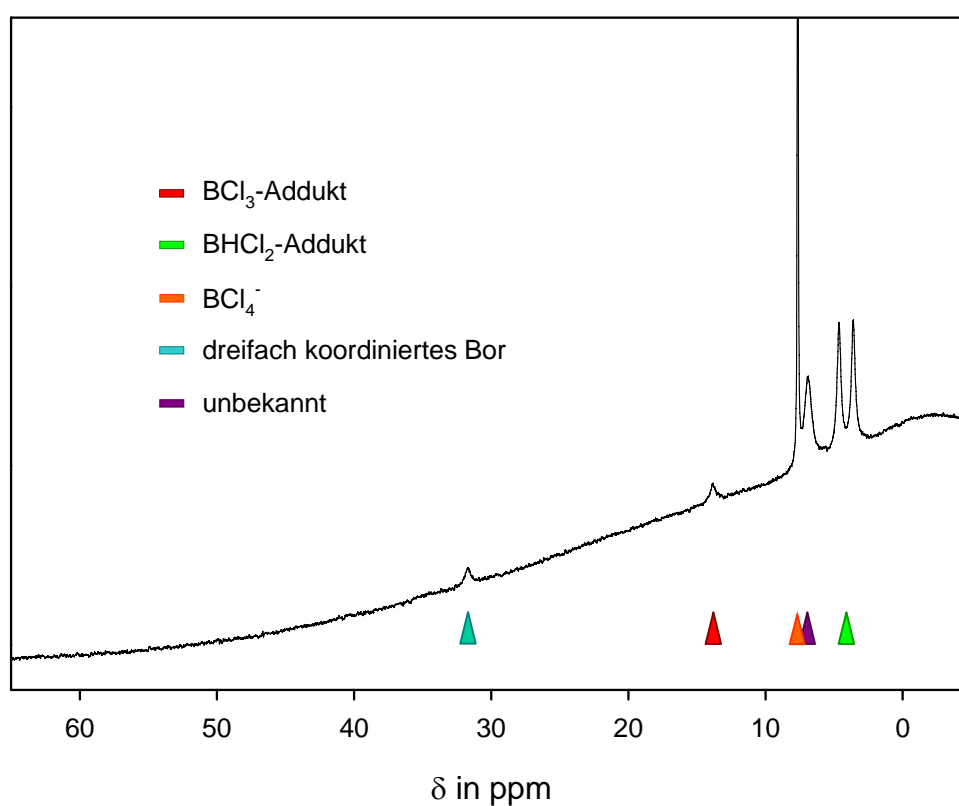


Abbildung 5.50: ^{11}B -Spektrum der Reaktionslösung nach 4 Tagen bei 60 °C und einem Wasserstoffdruck von 40 bar

In einem derartigen Reaktionsansatz ließen sich nach 4 Tagen 30–35 % BHCl_2 -Addukt in der Reaktionslösung von A1 nachweisen (Siehe Abbildung 5.50). Weiterhin wurden 3 % unreaktiertes Addukt, 39 % BCl_4^- -Ionen (von Amin- HBCl_4 stammend) und 2–3 % dreifach koordinierte Borspezies gefunden. Auffällig war ein Singulett unbekannter Herkunft um 6,5 ppm, welches 20–25 % des Gesamtborgehaltes

ausmachte. Bei diesem Ansatz (und bei allen anderen Ansätzen mit Pentamethylamin) bildete sich während der Reaktion keine Unterphase. Das gebildete Amin- HBCl_4 blieb immer in Toluol gelöst. Erst durch Zugabe von Hexan lies es sich als farbloser Feststoff ausfällen.

In der Reaktionslösung aus A2 konnte das Amin-Hydrochlorid nachgewiesen werden, was ein Beleg dafür ist, dass auch die Überleitung des entstehenden Chlorwasserstoffs prinzipiell funktioniert. Die Tatsache, dass in A1 nach wie vor BCl_4^- nachgewiesen werden konnte, zeigt, dass das Austreiben von Chlorwasserstoff noch optimiert werden muss.

In weiteren analog durchgeführten Hydrierungsansätzen wurden die Umsätze über die Zeit mittels ^{11}B -NMR verfolgt (Abbildung 5.51). Es ist ersichtlich, dass die Reaktion bereits nach 6 Stunden zum Erliegen kommt.

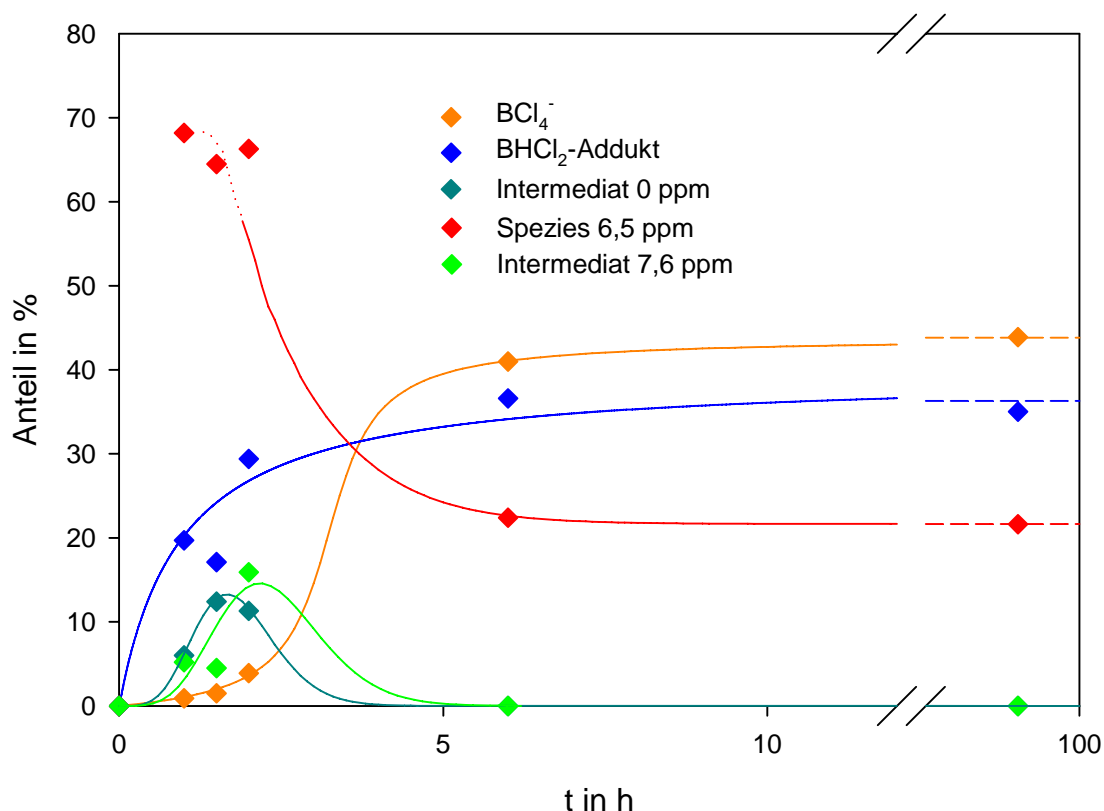


Abbildung 5.51: Verfolgung des Reaktionsumsatzes bei der katalytischen Hydrierung von PMABCl_3 . (Katalysator: P1-Nickel)

5 Ergebnisse

Die Zusammensetzung der Borverbindungen am Reaktionsende betrug 35 % BHCl_2 Addukt und 45 % BCl_4^- -Ionen. Darüber hinaus entstanden wieder geringe Mengen an dreifach koordinierten Borverbindungen und ein Signal um 13 ppm. Auffällig war das Auftreten eines Signals unbekannter Herkunft um 6,5 ppm. Zu Beginn der Reaktion liegen diesem Signale 70 % des in der Reaktionslösung enthaltenen Bors zugrunde; am Ende sind es etwa 20 %. Bei 7,6 und 0 ppm konnten außerdem zwei Intermediate detektiert werden, deren genaue Natur noch ebenfalls unklar ist.

Auch in dieser Apparatur wurden verschiedene Katalysatoren getestet und es zeigte sich abermals, dass P-1 Nickel hinsichtlich Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute am besten geeignet ist. Die Synthese des Katalysators wurde daraufhin modifiziert (Seite 46), um zum einen eine geringere Partikelgröße zu erzielen und zum anderen das Nickel mit weiteren katalytisch aktiven Metallen zu kombinieren. Die besten Hydrierungsergebnisse wurden mit dem Zusatz von Iridium(III)-chlorid erzielt, bei dem die Hydrierung schon bei Raumtemperatur ablief. So konnten nach 3 Tagen Reaktion bei 25 °C 26 % BHCl_2 -Addukt in der Reaktionslösung nachgewiesen werden.

Bei den Untersuchungen mit P-1 Nickel/ IrCl_3 fiel beim Entspannen von A1 nach der Reaktion auf, dass aus der Lösung größere Mengen an Gas entwichen. Bei einem Ansatz (40 bar H_2 , 60 °C, 12 Stunden Reaktionsdauer) wurde dieses Gas durch eine Lösung von Triethylamin in CDCl_3 geleitet. Angefertigte Spektren dieser Lösung belegen, dass es sich bei dem Gas abzüglich des eventuell noch gelösten Wasserstoffs um ein Gemisch aus 88 % BHCl_2 und 12 % BH_3 (als Diboran) handelt (Abbildung 5.52).

Diese Zusammensetzung ist erstaunlich, da zum einen die Ausbeute an Hydrierungsprodukten viel höher ist als erwartet, und zum anderen, weil sie auf eine durch Druck leicht beeinflussbare Komplexbildung hindeutet. Nur mit dem Lösungsverhalten der Borane lässt sich diese Produktverteilung nicht erklären, da BHCl_2 in BCl_3 und B_2H_6 disproportionieren würde. Es müssen während der Reaktion die Addukte vorgelegen

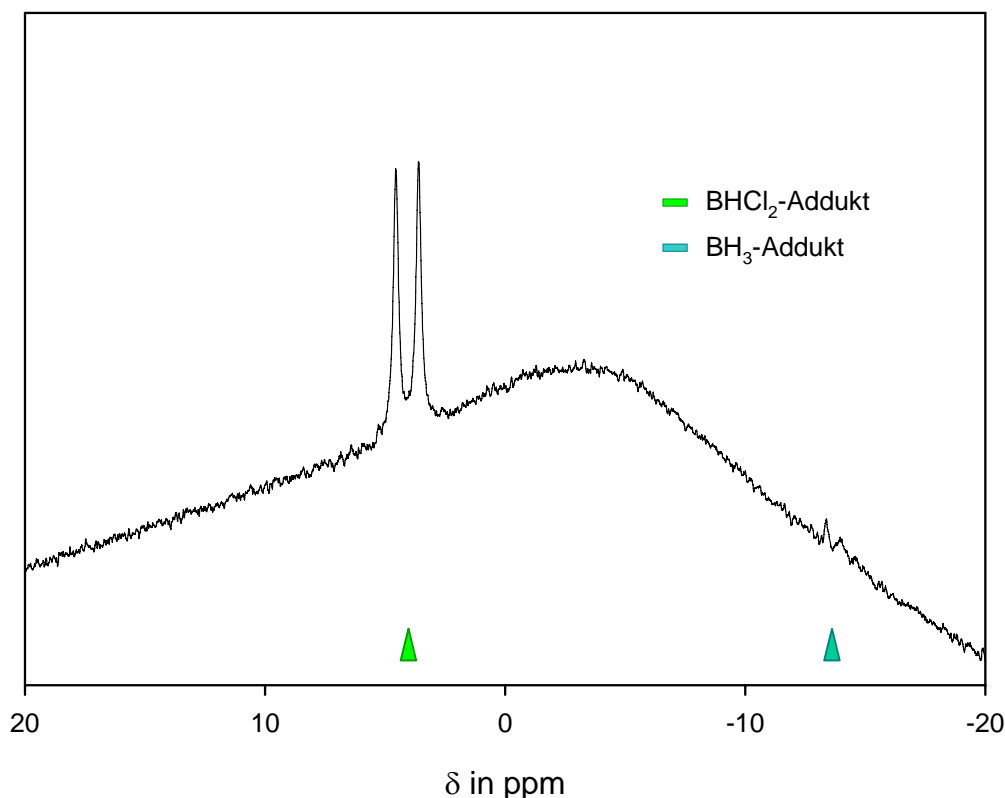


Abbildung 5.52: ^{11}B -Spektrum der Triethylaminlösung nach dem Einleiten der Gasphase des Hydrierungsexperimentes

haben, welche erst beim Entspannen des Systems die entsprechenden Hydroborane freigesetzt haben.

Für eine exakte Quantifizierung der Hydrierungsprodukte wurde versucht, den vollständigen Reaktionsansatz nach der Hydrierung mit einer Triethylaminlösung zu versetzen um alle relevanten Borverbindungen vor der Öffnung der Apparatur als Triethylamin-Addukt zu binden. Aufgrund der engen Rohrdurchmesser der Zuleitungen ($\frac{1}{8}$ Zoll) schlugen derartige Versuche aber fehl und es konnte keine vollständige Durchmischung aller Komponenten erzielt werden. Dennoch lässt sich anhand der NMR-Spektren der Reaktionslösung in Kombination mit Abbildung 5.52 belegen, dass nach 12 Stunden bei 60 °C die erste Hydrierungsstufe vollständig abgelaufen ist. Auch ein Teilumsatz der zweiten Hydrierungsstufe ist nicht ausgeschlossen: Zum einen konnte das BH_3 -Addukt (in der Triethylaminfalle) und das HCl -Addukt (in

A2) detektiert werden und zum anderen betrug die BCl_4^- -Konzentration in der Reaktionslösung weniger als 50 % des Borgehaltes der Reaktionslösung, wobei BCl_4^- -Ionen ausschließlich dort nachgewiesen werden konnten. Es trat somit ein Vermischen der Reaktionen 2.2 + 2.3 für $\text{X} = \text{Cl}$ (Hydrodehalogenierung + Hydrochloridbildung) und 5.8 (Hydrodehalogenierung + Tetrachloroboratanbildung) auf.

5.4.4 Zusammenfassung

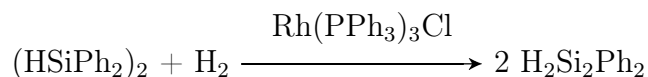
Die Ergebnisse der Zweiautoklavenversuche zeigen deutlich, dass die Reaktion in diesem Reaktor besser abläuft als in einem Standardrührautoklav. Die Entfernung des Chlorwasserstoffs über die Gasphase erwies sich effektiver als der Versuch der Ausfällung als Hydrochlorid. Im Vergleich zu Bortrichlorid-Diethylanilin mit dem Wilkinson-Katalysator im Einautoklavenreaktor wurde bei der analogen Reaktion mit PMA und P1-Nickel im Zweiautoklavensystem das Reaktionsende achtmal schneller erreicht. Neben der gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit wurde auch der Anteil an BCl_4^- -Ionen verringert und die Ausbeute an Hydrierungsprodukten erhöht.

Gegenwärtiger Stand der Hydrierungsausbeuten ist das vollständige Ablaufen der ersten Hydrierungsstufe (vom BCl_3^- zum BHCl_2 -Addukt) nach 12 Stunden bei 60 °C in Gegenwart von P1-Nickel/ IrCl_3 und N,N,2,4,6-Pentamethylanilin.

5.5 Weitere Durchgeführte Experimente

5.5.1 Hydrierung von Disilanen

In [159] wurde bei der Dehydrokopplung von reinem Ph_2SiH_2 in Gegenwart des Wilkinson-Katalysators von Umlagerungsreaktionen berichtet, die nur dadurch erklärt werden können, dass Disilane durch Wasserstoffaufnahme zu Hydrosilanen nach der Gleichung



umgesetzt werden. Diese Reaktion erscheint möglich, da aus den Bindungsdissoziationsenergien der Si-Si, H-H und Si-H Bindungen hervorgeht, dass Dehydrokoppelungsreaktionen thermodynamisch fast neutral sind [160]. Zuvor wurde von einer entsprechenden Reaktion in Gegenwart von Ni/Fe/Cu-Chloriden in Lösungen unterhalb von 150 °C und $30 \cdot 10^5$ Pa Wasserstoffdruck berichtet und diese patentiert [161]. Da obige Reaktion bereits bei Raumtemperatur und bei Wasserstoffpartialdrücken von ca. 1 bar abläuft und weiterhin bekannt ist, dass Hydrosilane in der Lage sind Bortrichlorid zu hydrieren, wurde versucht, beide Reaktionen zu kombinieren.

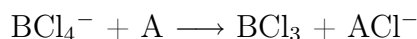
In drei Schlenkansätzen wurden je reines Et_2SiH_2 , Me_2PhSiH und Ph_2SiH_2 ohne Lösungsmittel mit 0,2 mol% $\text{Rh(PPh}_3)_3\text{Cl}$ bei Raumtemperatur zusammengegeben und die Wasserstofffreisetzung untersucht. Es zeigte sich, dass Ph_2SiH_2 am besten reagierte. Aber auch Me_2PhSiH bildete das Disilan. Bei Et_2SiH_2 hingegen konnte auch nach 2 Stunden kein Umsatz festgestellt werden.

Die drei Silane wurden als nächstes in Toluol mit BCl_3 und N,N-Diethylanilin als Adduktbildner umgesetzt. Es zeigte sich, dass alle drei in der Lage waren bei Raumtemperatur BCl_3 zu hydrieren. Nach mehreren Stunden wurde bei allen drei Ansätzen mittels ^{11}B -NMR ein Produktanteil von 88 % BH_2Cl -Addukt und 12 % BH_3 -Addukt gefunden, welches offenbar den Gleichgewichtszustand des Systems repräsentiert.

Als nachteilig erwies sich, dass bei allen drei Reaktionen als Produkt ausschließlich Chlorsilane hervorgingen, die sich nicht ohne weiteres in Disilane überführen ließen. Mit Alkalimetallen und ähnlichen Reagenzien, welche dafür infrage kämen, hätte die Hydrierung von Bortrichlorid auch ohne Silane bewerkstelligt werden können. Diese Hydrierungsvariante wurde daher nicht weiter verfolgt.

5.5.2 Zusatz von Chloridakzeptoren

Im Laufe der Untersuchungen wurden Autoklavenexperimente zur Hydrierung durchgeführt, bei der Verbindungen zugesetzt wurden, welche als Chloridakzeptoren (A) fungieren können. Diese sollen die BCl_4^- -Bildung durch die Reaktion



unterdrücken, wodurch mehr BCl_3 zur Hydrierung zur Verfügung stehen würde. Außerdem besteht die Möglichkeit, dass auch am Bortrichlorid Chlorid abgespalten wird, was zur Bildung reaktiver Spezies führt, welche die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung fördern sollten.

In der Literatur gibt es je nach der experimentellen Vorgehensweise Unterschiede in den Abstufungen hinsichtlich der Chloridionenakzeptorstärke. Generell lässt sich aber ein solcher Trend der Akzeptorstärke feststellen [162],[163],[164]:



Die genauen Akzeptorstärken der Verbindungen sind neben der untersuchten Reaktion (d. h. der Art des Reaktionspartners) auch vom Lösungsmittel und der Konzentration abhängig [165],[166].

Im Rahmen dieser Dissertation wurden SbCl_5 als starker Chloridionenakzeptor und AlCl_3 bzw. ZnCl_2 als Akzeptoren mittlerer Stärke getestet.

Verwendung von SbCl_5

Mit Antimonpentachlorid wurden verschiedene Hydrierungsexperimente durchgeführt, bei denen sowohl komplexiertes (mit Et_2PhN und $\text{Et}_2(\text{p-tolyl})\text{N}$) als auch freies Bortrichlorid verwendet wurden. Das verwendete Lösungsmittel war Toluol. Bei allen Ansätzen wurde die BCl_4^- -Bildung unterdrückt, aber es konnte keine Hydrierung am Bor festgestellt werden. Stattdessen trat ein schwarzer Niederschlag von Antimon auf und in der Gasphase ließen sich große Mengen an Chlorwasserstoff

nachweisen. Offenbar ließ die reduzierende Umgebung einen Teil des Antimonpentachlorids zum Element reagieren. Antimonpentachlorid ist daher für die Hydrierung ungeeignet.

Verwendung von AlCl_3 :

AlCl_3 ist prinzipiell in der Lage, bei der Hydrierung als Chloridakzeptor zu fungieren. Mittels ^{27}Al -NMR wurde die Bildung von AlCl_4^- nachgewiesen. Als nachteilig erwies sich, dass in Gegenwart von AlCl_3 die Signalintensitäten im ^{11}B -Spektrum unterdrückt wurden. Zudem bildete AlCl_3 in Gegenwart von Aminen, wie N,N-Diethylanilin und N,N-Diethyl-p-toluidin, seinerseits Addukte und beeinflusst dadurch den Reaktionsablauf.

Hydrierexperimente in Gegenwart von AlCl_3 , welche mit Diethylanilin- und N,N-Diethyl-p-toluidin-Bortrichlorid in Kombination mit dem Wilkinson-Katalysator beziehungsweise mit P-1 Nickel durchgeführt wurden, ergaben Borylierungsprodukte als einzige Borspezies, welche im ^{11}B -Spektrum oberhalb von 50 ppm erkennbar waren.

Verwendung von ZnCl_2

Hydrierungsexperimente in Gegenwart von ZnCl_2 wurden mit N,N-Diethyl-p-toluidin bzw. ohne Amin durchgeführt. In Gegenwart von N,N-Diethyl-p-toluidin wurde BCl_4^- als einzige Borspezies festgestellt. Demzufolge ist unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen ZnCl_2 ein zu schwacher Chloridionenakzeptor, um dessen Bildung entgegenzuwirken. In der Gasphase der basenfreien Hydrierung konnte HCl , BCl_3 und Spuren von BHCl_2 nachgewiesen werden. Aber ähnlich wie bei den Experimenten in Gegenwart von AlCl_3 ließen sich auch hier keine Signale im ^{11}B -NMR detektieren.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Möglichkeit untersucht, Bortrichlorid mit Wasserstoff unter milden Bedingungen zu hydrieren. Um eine Triebkraft für die an sich thermodynamisch äußerst ungünstige Reaktion zu erhalten, sollten Amine als Hilfsstoffe zugesetzt werden, welche den bei der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoff als Ammoniumsalz binden und durch Ausfällung aus der Reaktionslösung das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Produkte verschieben.

Dafür wurden in der Summe 21 verschiedene Amine untersucht, von denen zwei selbst synthetisiert wurden, und auf ihre Eignung für die Hydrierung getestet. Dazu zählen die Adduktbildungseigenschaften gegenüber Chlorwasserstoff und den verschiedenen Boranen, die thermischen Stabilitäten, die Zersetzungsreaktionen, das Hydrierungsverhalten mit Triethylsilan und nicht zuletzt auch die Fähigkeit, die Hydrierung mit Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen und niedrigem Wasserstoffdruck zu ermöglichen.

Im Laufe dieser Untersuchungen wurden etwa 30 Amin-Boran- bzw. Amin-HCl-Addukte isoliert. Viele dieser Addukte, die in der Literatur bisher keine Erwähnung fanden, wurden NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert und ihr Verhalten als reiner Stoff, in verschiedenen Lösungsmitteln und bei thermischer Belastung untersucht, um eine Systematik hinsichtlich ihres Verhaltens zu entwickeln und das für die Hydrierung optimale Amin zu finden.

Unterstützt wurde die Suche nach dem optimalen Amin durch quantenchemische Berechnungen mit dem Gaussian 03 Softwarepaket. Hier wurden die Grundtypen

der Boranaddukte verschiedener tertiärerer Amine mit unterschiedlicher Basenstärke und sterischen Gegebenheiten untersucht. Anhand dieser Berechnungen konnten Aussagen zur Stabilität und dem Verhalten vieler Addukte gemacht werden. Wichtige Kenngrößen der Hydrierung, wie die freien Reaktionsenthalpien oder Aktivierungsenergien wurden ermittelt. Mit Hilfe der Rechnungen war es möglich, auf theoretischem Wege das BCl_3 -basierte Reaktionssystem auf das entsprechende BBr_3 - und BI_3 -System auszuweiten und die entsprechenden thermodynamischen Größen und Aktivierungsenergien zu bestimmen.

Um die Hydrierung mit Wasserstoff zu beschleunigen, wurden zehn verschiedene Katalysatoren auf ihre Eignung getestet. Am besten eignete sich P-1 Nickel, dessen Synthese verbessert wurde und welchem in weiterem Verlauf der Untersuchungen IrCl_3 zur Aktivitätssteigerung zugesetzt wurde.

Es wurde eine Zweiautoklavenapparatur entwickelt, in der die Reaktion aufgrund der Austreibung des Chlorwasserstoffs über die Gasphase höhere Ausbeuten an Hydrierungsprodukten liefert als ein gewöhnlicher Rührautoklav.

Das gegenwärtig beste Hydrierungsergebnis ist der vollständige Ablauf der ersten Hydrierungsstufe nach 12 Stunden bei 60 °C und 40 bar Wasserstoffdruck, was einer Ausbeute von 33 % in Bezug auf „ BH_3 “ entspricht. Dies ist eine große Verbesserung gegenüber der in [23] beschriebenen Methode, bei der 25 % Ausbeute nach 60 Stunden bei 200 °C und 2000 bar H_2 erhalten wurden. Zudem lässt sich mit dieser verbesserten Methode das eingesetzte Amin vollständig wiedergewinnen.

Nachteilig an diesem Verfahren ist nach wie vor die noch nicht vollständig unterdrückte Reaktion des Aminhydrochlorides mit BCl_3 zu Ammoniumtetrachloroboratan. Diese Reaktion ist zu einem großen Teil für die verminderte Ausbeute verantwortlich. Für eine bessere Unterdrückung der BCl_4^- -Bildung bietet sich ein aktiver Transport der Gasphase durch den Einsatz von Umwälzvorrichtungen an, durch den der Chlorwasserstoff effizienter abgeführt werden kann. (In den bisherigen Experimenten erfolgte der Stofftransport im wesentlichen durch Diffusion.)

Im Hinblick auf eine praktische Nutzbarkeit des Verfahrens ist eine kontinuierliche Reaktionsführung nützlich, die möglichst viele Reaktionen des Recyclingschemas (Abbildung 1.1 Seite 8) abdeckt. Dazu bietet sich eine Apparatur wie in Abbildung 6.1 an.

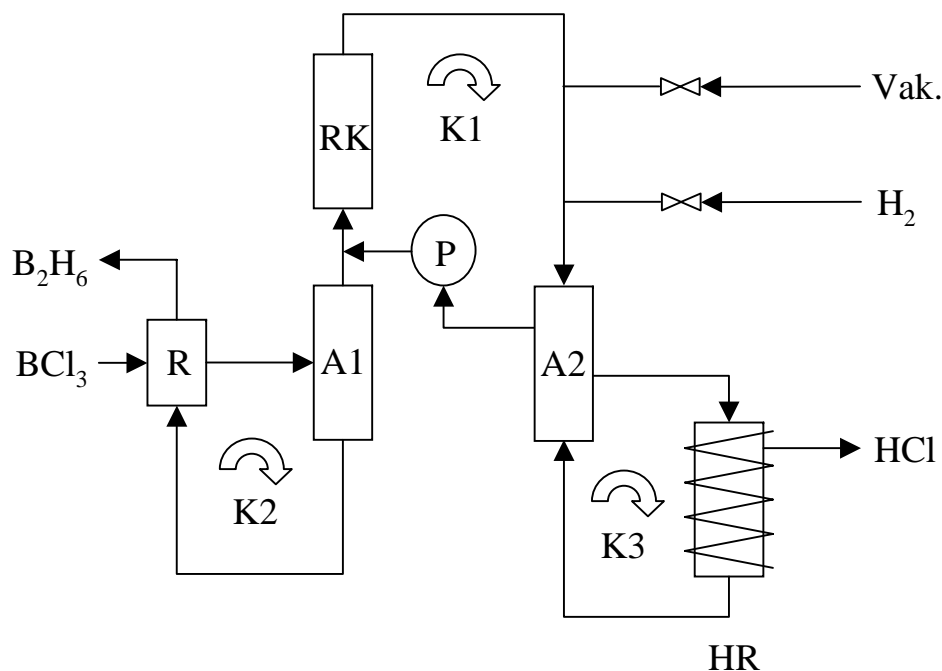


Abbildung 6.1: Vorschlag einer Reaktionsapparatur zur kontinuierlichen Produktion von Diboran aus BCl_3 und Wasserstoff.

Die Apparatur unterscheidet sich von dem bisher betrachteten Zweiautklavensystem durch den Zusatz von drei Stoffkreisläufen (K1 bis K3). K1 stellt den erwähnten aktiven Gastransport dar, der durch eine geeignete Pumpvorrichtung P aufrechterhalten wird. Der von A1 kommende Gasstrom wird in die Aminlösung von A2 eingeleitet, dadurch von Chlorwasserstoff gereinigt und anschließend wieder zu A1 zurückgeführt. K2 dient der Diborangewinnung. Die $PMABHCl_2$ -haltige Reaktionslösung wird in R entspannt und BCl_3 zugeführt worauf sich das flüchtigere Diboran bildet, welches über die Gasphase abgeführt und direkt mit NH_3 zu Borazan umgesetzt werden kann. Die in Lösung verbleibenden PMA und BCl_3 werden als Eduktgemisch A1 wieder zugeführt. K3 dient der Regeneration des chlorwasserstoffbin-

denden Amins. Das Hydrochlorid wird in einen Heizreaktor HR eingespeist, in dem die HCl-Abgabe erfolgt. Die verbleibende Aminlösung wird zu A2 zurückgeführt. Mit einer so konzipierten Apparatur sollte sich die Ausbeute an Hydrierungsprodukten nochmals erhöhen und gleichzeitig auch die Diborangewinnung komfortabel durchführbar werden.

Gegenwärtig werden weitere Wege verfolgt, die Bildung der BCl_4^- -Ionen zu unterdrücken. Zur Untersuchung der Möglichkeit der Unterdrückung auf elektrochemischen Wege befindet sich ein entsprechender Reaktor im Aufbau. Auch der Einfluss des Reaktionsmilieus - insbesondere des Lösungsmittels - auf die BCl_4^- -Bildung ist Gegenstand weiterer Nachforschungen.

7 Anhang

7.1 Analytische Daten und Produktidentifizierung

7.1.1 NMR-Daten

^{13}C -Referenz: $\text{CDCl}_3 = 77,0 \text{ ppm}$, ^1H -Referenz: TMS = 0 ppm, $\text{CHCl}_3 = 7,25 \text{ ppm}$
(falls ohne TMS), ^{11}B -Referenz: $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Amine

N-Ethyldiphenylamin

$^1\text{H-NMR}$: (TMS) $\delta/\text{ppm} = 1,18 \text{ (t; } 7,0 \text{ Hz; CH}_3\text{); } 3,74 \text{ (q; } 7,0 \text{ Hz; CH}_2\text{); } 6,90 \text{ (t; } 7,3 \text{ Hz; Aryl para-H); } 6,97 \text{ (d; } 8,4 \text{ Hz; Aryl ortho-H); } 7,22 \text{ (t; } 7,9 \text{ Hz; Aryl meta-H)}$

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3) $\delta/\text{ppm} = 16,6 \text{ (CH}_3\text{); } 46,3 \text{ (CH}_2\text{); } 120,8 \text{ (Aryl ortho-H); } 121,0 \text{ (Aryl para-H); } 129,2 \text{ (Aryl meta-H); } 147,6 \text{ (Aryl para-H)}$

N,N-Diethyl-p-toluidin

$^1\text{H-NMR}$: (TMS) $\delta/\text{ppm} = 1,06 \text{ (t; } 7,1 \text{ Hz; CH}_3\text{); } 2,21 \text{ (s; Toly-CH}_3\text{); } 3,21 \text{ (q; } 7,1 \text{ Hz; CH}_2\text{); } 6,55 \text{ (d; } 8,6 \text{ Hz; Aryl ortho-H); } 6,96 \text{ (d; } 8,5 \text{ Hz; Aryl meta-H)}$

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3) $\delta/\text{ppm} = 12,3 \text{ (CH}_3\text{); } 19,9 \text{ (Toly-CH}_3\text{); } 44,2 \text{ (CH}_2\text{); } 112,3 \text{ (Aryl ortho-H); } 124,3 \text{ (Aryl para-H); } 129,5 \text{ (Aryl meta-H); } 145,5 \text{ (Aryl ipso-H)}$

N-Ethylbis(p-tolyl)amin

1H -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 1,18 (t; 7,1 Hz; CH₃); 2,28 (s; tolyl-CH₃); 3,70 (q; 7,1 Hz; CH₂); 6,85 (d; 8,4 Hz; Aryl ortho-H); 7,04 (d; 8,3 Hz; Aryl meta-H)

^{13}C -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 12,7 (CH₃); 20,6 (tolyl-CH₃); 46,4 (CH₂); 120,8 (Aryl ortho-C); 129,8 (Aryl meta-C); 130,2 (Aryl para-C); 145,6 (Aryl ipso-C)

HCl-Amin-Addukte**Triethylamin-Hydrochlorid**

1H -NMR: (TMS) δ /ppm = 1,43 (t; 7,3 Hz; CH₃); 3,14 (q; 7,3 Hz; CH₂); 3,16 (q; 7,3 Hz; CH₂); 11,7 (s; NH)

^{13}C -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 8,2 (CH₃); 45,4 (CH₂)

N,N-Diethylanilin-Hydrochlorid

1H -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 1,13 (t; 6,9 Hz; CH₃); 3,5 (mult; br; CH₂); 3,7 (mult; br; CH₂); 7,4-7,5 (mult; Aryl meta+para-H); 7,8 (d; 7,5 Hz; Aryl ortho-H); 13,2 (s; NH)

^{13}C -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 10,1 (CH₃); 53,5 (CH₂); 122,7 (Aryl ortho-C); 130,0 (Aryl para-C); 130,2 (Aryl meta-C); 136,9 (Aryl ipso-C)

N-Ethyldiphenylamin-Hydrochlorid

1H -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 1,50 (t; 7,1 Hz; CH₃); 3,97 (q; 7,15 Hz; CH₂); 7,40 (t; 7,4 Hz; Aryl para-H); 7,48 (t; 7,7 Hz; Aryl meta-H); 7,79 (d; 7,9 Hz; Aryl ortho-H); 14,8 (s; br; NH)

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3) δ/ppm = 10,7 (CH_3); 53,1 (CH_2); 122,7 (Aryl ortho-C); 128,9 (Aryl para-C); 130,0 (Aryl meta-C); 141,8 (Aryl ipso-C)

N,N-Diethyl-p-toluidin-Hydrochlorid

$^1\text{H-NMR}$: (TMS) δ/ppm = 1,26 (t; 6,0 Hz; CH_3); 2,43 (s; Toly- CH_3); 3,57 (m; CH_2); 3,69 (m; CH_2); 7,36 (d; 7,5 Hz; Aryl-H); 7,65 (d; 7,9 Hz; Aryl-H); 12,1 (s; br; NH)

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3) δ/ppm = 10,1 (CH_3); 20,8 (Toly- CH_3); 53,8 (CH_2); 122,2 (Aryl ortho-C); 130,7 (Aryl meta-C); 133,9 (Aryl para-C); 140,3 (Aryl ipso-C)

N,N,2,4,6-Pentamethylanilin-Hydrochlorid

$^1\text{H-NMR}$: (TMS) δ/ppm = 2,32 (s; para- CH_3); 2,76 (s; ortho- CH_3); 3,56 (s; N- CH_3); 7,02 (s; Aryl meta-H); 10,8 (s; br; NH)

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3) δ/ppm = 19,5 (para- CH_3); 19,5 (ortho- CH_3); 21,1 (ortho- CH_3); 47,0 (N- CH_3); 129,6 (Aryl meta-C); 130,3 (Aryl ortho-C); 132,4 (Aryl ortho-C); 136,3 (Aryl para-C); 138,5 (Aryl ipso-C)

2,6-Diisopropyl-N,N-dimethylanilin-Hydrochlorid

$^1\text{H-NMR}$: (CHCl_3) δ/ppm = 1,35 (s; iPr- CH_3); 3,53 (s; iPr- CH_3); 3,5 (mult; br; CH); 4,2 (mult; br; CH); 7,30 (d; 7,5 Hz; Aryl meta-H); 7,41 (t; 7,5 Hz; Aryl para-H); 11,2 (s; N-H)

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3) δ/ppm = 24,4 (CH_3); 29,0 (br, CH); 48,6 (N- CH_3); 126,2 (br; Aryl meta-C); 130,3 (Aryl para-C); 137,0 (Aryl ipso-C); 141,8 (Aryl ortho-C)

N-Ethyl-N,N-diisopropylamin-Hydrochlorid

1H -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 1,45 (d; 6,7 Hz; CH₃); 1,54 (d; 6,7 Hz; CH₃); 1,57 (t; 7,3 Hz; Ethyl-CH₃); 3,11 (q; J_{CH} = 7,4 Hz; d; J_{NH} = 4,3 Hz; Ethyl-CH₂); 3,67 (sep; J_{CH} = 6,7 Hz; d; J_{NH} = 4,2 Hz; iPr-CH₂); 11,0 (s; br; NH)

^{13}C -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 11,1 (Ethyl-CH₃); 15,9 (iPr-CH₃); 17,1 (iPr-CH₃); 41,5 (CH₂); 52,5 (CH)

1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin-Hydrochlorid

1H -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 1,32 (s; CH₃); 1,65 (s; CH₃); 1,7 (mult; br; C_{3,5}); 2,37 (t; 11,6 Hz; C₄); 2,69 (s; CH₃N); 10,7 (s; NH)

^{13}C -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 16,2 (C₄); 21,3 (CH₃); 29,2 (CH₃); 29,4 (N-CH₃); 37,1 (C_{3,5}); 63,9 (C_{2,6})

2,6-Ditertbutylpyridin-Hydrochlorid

1H -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 1,68 (s; CH₃); 7,75 (d; Aryl meta-H); 8,45 (t; Aryl para-H); 12,2 (s; NH)

^{13}C -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 29,7 (CH₃); 37,4 (tert-C); 121,9 (Aryl meta-C); 147,3 (Aryl para-C); 165,6 (Aryl ortho-C)

N,N-Dimethyl- α -naphthylamin-Hydrochlorid

1H -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 3,43 (s; CH₃); 7,53 (br; Aryl-CH); 7,62 (t; Aryl-CH); 7,69 (br; Aryl-CH); 7,77 (t; Aryl-CH); 7,95 (t; Aryl-CH); 8,97 (br; Aryl-CH); 14,0 (s; br; NH)

^{13}C -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 47,4 (CH₃); 117,9 (Aryl-C); 122,3 (Aryl-C); 124,8 (Aryl-C); 125,1 (Aryl-C); 127,7 (Aryl-C); 128,8 (Aryl-C); 129,0 (Aryl-C); 131,0 (Aryl-C); 134,7 (Aryl-C); 138,6 (Aryl-C)

Phenazin-Hydrochlorid $^1\text{H-NMR: (CDCl}_3) \quad \delta/\text{ppm} = 8,17 \text{ (pseudo-s; C}_{2,3,7,8}\text{H});$ $8,78 \text{ (pseudo-s; C}_{1,4,6,9}\text{H})$ $^{13}\text{C-NMR: (CDCl}_3) \quad \delta/\text{ppm} = 126,4 \text{ (C}_{1,4,6,9}); \quad 134,7 \text{ (C}_{2,3,7,8}); \quad 138,5$
 $\text{(C}_{11,12,13,14}\text{)}$ **Boran-Amin-Addukte****Triethylamin-Bortrichlorid** $^1\text{H-NMR: (CDCl}_3) \quad \delta/\text{ppm} = 1,41 \text{ (t; 7,4 Hz; CH}_3\text{); 3,38 (q; } J_{\text{CCH}} = 7,3$
 $\text{Hz; d; } J_{\text{CNB}} = 2,4 \text{ Hz)}$ $^{13}\text{C-NMR: (CDCl}_3) \quad \delta/\text{ppm} = 10,3 \text{ (CH}_3\text{); 52,4 (CH}_2\text{)}$ $^{11}\text{B-NMR: (BF}_3\cdot\text{OEt}_2) \quad \delta/\text{ppm} = 9,4\text{-}9,7$ **Triethylamin-Dichloroboran** $^1\text{H-NMR: (CDCl}_3) \quad \delta/\text{ppm} = 1,30 \text{ (t; 7,3 Hz; CH}_3\text{); 3,18 (q; 7,3 Hz; CH}_2\text{);}$
 $3,7 \text{ (q; wbr; } J_{\text{BH}} = 147,5 \text{ Hz; BHCl}_2\text{)}$ $^{13}\text{C-NMR: (CDCl}_3) \quad \delta/\text{ppm} = 9,0 \text{ (CH}_3\text{), 50,1 (CH}_2\text{)}$ $^{11}\text{B-NMR: (BF}_3\cdot\text{OEt}_2) \quad \delta/\text{ppm} = 4,1 \text{ (d, } J_{\text{BH}} = 151,8 \text{ Hz)}$ **Triethylamin-Monochloroboran** $^1\text{H-NMR: (CDCl}_3) \quad \delta/\text{ppm} = 1,20 \text{ (t; 7,3 Hz; CH}_3\text{); 2,91 (q; 7,3 Hz; CH}_2\text{);}$
 $2,6 \text{ (q; vbr; } J_{\text{BH}} = 110,8 \text{ Hz; BH}_2\text{Cl)}$ $^{13}\text{C-NMR: (CDCl}_3) \quad \delta/\text{ppm} = 8,0 \text{ (CH}_3\text{); 48,6 (CH}_2\text{)}$ $^{11}\text{B-NMR: (BF}_3\cdot\text{OEt}_2) \quad \delta/\text{ppm} = -4,9 \text{ (t; } J_{\text{BH}} = 122,2 \text{ Hz)}$ **Triethylamin-Boran** $^1\text{H-NMR: (CDCl}_3) \quad \delta/\text{ppm} = 1,19 \text{ (t; 7,3 Hz; CH}_3\text{); 2,79 (q; 7,3 Hz; CH}_2\text{);}$
 $1,47 \text{ (q; vbr; } J_{\text{BH}} = 95,4 \text{ Hz; BH}_3\text{)}$ $^{13}\text{C-NMR: (CDCl}_3) \quad \delta/\text{ppm} = 8,5 \text{ (CH}_3\text{); 52,2 (CH}_2\text{)}$ $^{11}\text{B-NMR: (BF}_3\cdot\text{OEt}_2) \quad \delta/\text{ppm} = -13,7 \text{ (q; } J_{\text{BH}} = 96,5 \text{ Hz)}$

Triethylamin-Bortribromid

1H -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 1,48 (t; CH₃); 3,60 (q; CH₂); 11,1 (s; br; NH)

^{13}C -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 10,9 (CH₃); 53,9 (CH₂)

^{11}B -NMR: (BF₃·OEt₂) δ /ppm = -5,5 (s)

N,N-Diethylanilin-Bortrichlorid

1H -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 1,40 (t; CH₃); 4,14 (m; br; CH₂); 7,34 (t; Aryl para-H); 7,42 (t; 7,6 Hz; Aryl meta-H); 7,52 (d; 8,2 Hz; Aryl ortho-H)

^{13}C -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 11,1 (CH₃); 51,4 (CH₂); 122,2; 125,4; 131,2; 141,0 (alles Aryl-C)

^{11}B -NMR: (BF₃·OEt₂) δ /ppm = 10,5-11,2

N,N-Diethylanilin-Dichloroboran

1H -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 1,20 (t; 7,2 Hz ; CH₃); 3,66 (m; CH₂); 3,79 (m; CH₂); 4,0 (q; J_{BH} = 145 Hz; BH); 7,30 (t; 7,1 Hz; Aryl para-H); 7,40 (t; ; Aryl meta-H); 7,45 (d; 8,6 Hz; Aryl ortho-H)

^{13}C -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 9,3 (CH₃); 51,0 (CH₂); 124,0 (Aryl ortho-C); 127,7 (Aryl para-C); 128,5 (Aryl meta-C); 141,5 (Aryl ipso-C);

^{11}B -NMR: (BF₃·OEt₂) δ /ppm = 5,0-5,3 (J_{BH} = 152,1 Hz)

N,N-Diethylanilin-Monochloroboran

1H -NMR: (CDCl₃) δ /ppm = 1,08 (t, 7,1 Hz, CH₃); 3,1 (q, BH); 3,41 (m; CH₂); 3,63 (m; CH₂); 7,34 (t; 7,3 Hz; Aryl para-H); 7,44 (t, 8,1 Hz; Aryl meta-C); 7,57 (d; 8,4 Hz; Aryl ortho-C)

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3) $\delta/\text{ppm} = 9,2$ (CH_3); $54,4$ (CH_2); $123,6$ (Aryl ortho-C); $127,8$ (Aryl para-C); $129,2$ (Aryl meta-C), $144,0$ (Aryl ipso-C)

$^{11}\text{B-NMR}$: ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) $\delta/\text{ppm} = -3,3$ ($J_{\text{BH}} \approx 107$ Hz)

N,N-Diethylanilin-Boran

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) $\delta/\text{ppm} = 1,07$ (t; $7,2$ Hz; CH_3); $1,9-2,1$ (q; $90-100$ Hz; BH); $3,34$ (q_{CCH} ; q_{CNB} ; CH_2); $7,28$ (t; $7,2$ Hz; Aryl para-H); $7,39$ (t; $7,9$ Hz; Aryl meta-H); $7,66$ (d; $8,2$ Hz; Aryl ortho-H)

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3) $\delta/\text{ppm} = 9,8$ (CH_3); $59,9$ (CH_2); $123,8$ (Aryl ortho-C); $127,0$ (Aryl para-C); $128,7$ (Aryl meta-C); $145,4$ (Aryl ipso-C)

$^{11}\text{B-NMR}$: ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) $\delta/\text{ppm} = -12,1$ (q; $J_{\text{BH}} = 95,5$ Hz)

N,N-Diethyl-p-toluidin-Bortrichlorid

$^1\text{H-NMR}$: (TMS) $\delta/\text{ppm} = 1,40$ (t; $7,2$ Hz; CH_3); $2,37$ (s; Toly- CH_3); $4,04$ (m; CH_2); $4,23$ (m; CH_2); $7,22$ (d; $8,6$ Hz; Aryl-H); $7,40$ (d; $8,6$ Hz; Aryl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3) $\delta/\text{ppm} = 11,0$ (CH_3); $20,7$ (Toly- CH_3); $51,6$ (CH_2); $122,1$; $125,6$; $128,6$; $138,1$ (alles Aryl-C)

$^{11}\text{B-NMR}$: ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) $\delta/\text{ppm} = 10,4-11,5$

N,N-Diethyl-p-toluidin-Dichloroboran

$^1\text{H-NMR}$: (TMS) $\delta/\text{ppm} = 1,27$ (t; $J = 7,2$ Hz; CH_3); $2,36$ (s; tolyl- CH_3); $3,7$ (m; CH_2); $3,84$ (m; CH_2); 4 (q; vbr; $J = 125-135$ Hz; BH); $7,23$ (d; $J = 8,6$ Hz; m- C_6H_4); $7,37$ (d; $J = 8,8$ Hz; o- C_6H_4)

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3) δ/ppm = 9,5 (CH_3); 20,7 (tolyl- CH_3); 51,0 (CH_2); 123,8 (o- C_6H_4); 129,3 (m- C_6H_4); 137,7 (p- C_6H_4); 139,1 (i- C_6H_4)

$^{11}\text{B-NMR}$: ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) δ/ppm = 5,0-5,3 (d; J_{BH} = 153,6 Hz)

N,N-Diethyl-p-toluidin-Monochloroboran

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) δ/ppm = 1,07 (t; 7,1 Hz; CH_3); 2,36 (s, tolyl- CH_3); 3,34 (m, CH_2); 3,63 (m, CH_2); 7,22 (d; 8,7 Hz; Aryl meta-H); 7,43 (d; 8,7 Hz, Aryl ortho-H)

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3) δ/ppm = 9,1 (CH_3); 20,7 (tolyl- CH_3); 54,3 (CH_2); 123,3 (Aryl ortho-C); 129,8 (Aryl meta-C); 137,6 (Aryl para-C); 141,3 (Aryl ipso-C)

$^{11}\text{B-NMR}$: ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) δ/ppm = -3 (t)

N,N-Diethyl-p-toluidin-Boran

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3) δ/ppm = 1,06 (t; 7,1 Hz; CH_3); 2,34 (s; tolyl- CH_3); 3,31 (m; CH_2); 7,17 (d; 8,4 Hz; Aryl meta-H); 7,52 (d; 8,5 Hz; Aryl ortho-H)

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3) δ/ppm = 9,8 (CH_3); 20,6 (tolyl- CH_3); 59,9 (CH_2); 123,6 (Aryl ortho-H); 129,2 (Aryl meta-H); 136,7 (Aryl para-H); 142,6 (Aryl ipso-H)

$^{11}\text{B-NMR}$: ($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) δ/ppm = -11,7 (q; BH)

7.1.2 Ausgewählte IR-Schwingungen

Triethylamin-Bortrichlorid

435 (w), 499 (w), 557 (w), 720 (vs), 741 (vs), 787 (s), 858 (w), 890 (s), 1030 (s), 1096 (s), 1164 (s), 1397 (s), 1458 (vs), 2946 (w), 2987 (w), 3020 (w)

Triethylamin-Dichlorboran

556 (w), 698 (vs), 758 (vs), 858 (w), 897 (w), 1012 (m), 1060 (vs), 1097 (m), 1129 (m), 1186 (m), 1396 (s), 1463 (s), 2506 (vs), 2947 (m), 2987 (s)

Triethylamin-Monochlorboran

661 (vs), 760 (vs), 1031 (m), 1112 (s), 1168 (s), 1211 (m), 1342 (m), 1354 (m), 1385 (s), 1464 (s), 1477 (s), 2392 (vs), 2461 (vs), 2947 (m), 2986 (m)

Triethylamin-Boran

768 (m), 863 (vw), 1018 (m), 1046 (m), 1098 (w), 1111 (w), 1166 (vs), 1391 (m), 1466 (m), 2280 (m), 2328 (vs), 2385 (vs), 2946 (m), 2980 (m), 3002 (m)

N,N-Diethylanilin-Bortrichlorid

602 (s), 733 (vs), 755 (s), 809 (s), 876 (w), 910 (w), 926 (w), 1008 (m), 1128 (m), 1152 (m), 1389 (s), 1454 (s), 1484 (s), 1594 (w), 2987 (w)

N,N-Diethylanilin-Dichlorboran

536 (w), 569 (m), 696 (vs), 770 (s), 806 (w), 844 (w), 1036 (s), 1103 (m), 1191 (m), 1308 (m), 1388 (s), 1455 (s), 1595 (m), 2513 (vs), 2987 (m)

N,N-Diethylanilin-Monochlorboran

569 (m), 698 (vs), 767 (s), 986 (w), 1108 (m), 1153 (vs), 1380 (m), 1455 (m), 1477 (s), 1493 (s), 1594 (m), 2396 (m), 2456 (vs), 2941 (m), 2986 (m)

N,N-Diethylanilin-Boran

571 (w), 696 (s), 764 (m), 1036 (s), 1148 (m), 1176 (s), 1191 (s), 1379 (m), 1472 (m), 1495 (s), 1597 (m), 2293 (m), 2350 (vs), 2405 (vs), 2980 (m)

N,N-Diethyl-p-toluidin-Bortrichlorid

584 (vs), 733 (vs), 753 (vs), 783 (s), 820 (s), 878 (m), 1005 (m), 1100 (w), 1122 (w), 1154 (w), 1389 (m), 1451 (m), 1513 (s), 2993 (w), 3030 (w)

N,N-Diethyl-p-toluidin-Dichlorboran

564 (vs), 675 (s), 695 (vs), 815 (m), 850 (m), 1018 (m), 1056 (s), 1084 (s), 1146 (m), 1189 (w), 1306 (w), 1385 (s), 1514 (s), 2514 (vs), 2983 (s)

N,N-Diethyl-p-toluidin-Monochlorboran

564 (m), 716 (w), 734 (m), 1037 (s), 1105 (vs), 1153 (vs), 1217 (w), 1378 (m), 1449 (m), 1476 (m), 1507 (m), 2401 (m), 2466 (vs), 2482 (vs), 2998 (w)

N,N-Diethyl-p-toluidin-Boran

569 (m), 731 (w), 809 (m), 853 (w), 1038 (s), 1115 (m), 1148 (m), 1176 (s), 1383 (s), 1448 (m), 1472 (m), 151 (s), 2287 (m), 2361(vs), 2407 (vs), 2940 (m), 2981 (m)

7.1.3 Einkristallstrukturen

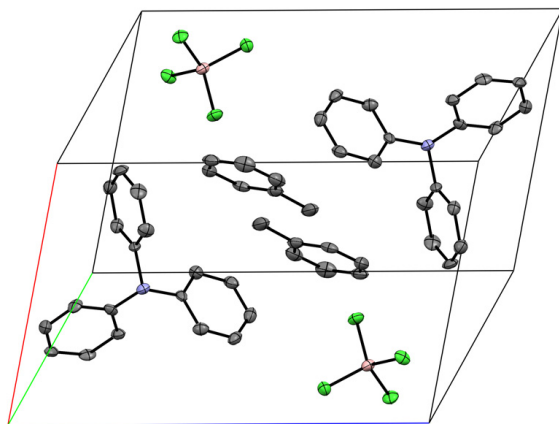
 $\text{Ph}_3\text{NHBCl}_4 \cdot \text{Toluol}$ 

Abbildung 7.1: Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{NHBCl}_4 \cdot \text{Toluol}$ (Gitterachsen: a rot, b grün, c blau; Atome: C schwarz, Cl grün, B rot, N blau, Wasserstoffe wurden vernachlässigt)

Tabelle 7.1: Atomkoordinaten der Kristallstruktur von $\text{Ph}_3\text{NHBCl}_4 \cdot \text{Toluol}$

Nr.	Atom	Kristallkoordinaten			Kartesische Koordinaten		
		x	y	z	x	y	z
1	Cl1	0,9822	0,2608	0,7008	4,2304	-2,0879	2,9653
2	Cl2	0,9980	0,4344	0,8494	5,6309	-0,5663	5,1592
3	Cl3	0,3012	0,1713	0,7567	-2,3810	-2,8695	3,7910
4	Cl4	0,0351	0,1099	0,8821	-4,7179	-3,4038	5,6423
5	B1	0,0809	0,2424	0,7971	-4,0181	-2,2467	4,3868
6	N1	0,6750	0,6654	0,7840	3,3370	1,4528	4,1934
7	C1	0,6816	0,7018	0,6848	3,2101	1,7690	2,7287
8	C2	0,5455	0,7824	0,6502	2,1481	2,4733	2,2178
9	C3	0,5646	0,8167	0,5576	2,1530	2,7713	0,8505
10	C4	0,7166	0,7720	0,5037	3,2107	2,3792	0,0546
11	C5	0,8504	0,6924	0,5402	4,2618	1,6837	0,5936
12	C6	0,8370	0,6533	0,6306	4,2827	1,3437	1,9284
13	C7	0,6836	0,7866	0,8355	4,1109	2,5140	4,9538
14	C8	0,6830	0,7620	0,9251	4,3113	2,3008	6,2768
15	C9	0,7081	0,8569	0,9740	5,1203	3,1319	6,9988
16	C10	0,7287	0,9827	0,9318	5,7023	4,2313	6,3757

Fortsetzung auf nächster Seite...

Nr.	Atom	Kristallkoordinaten			Kartesische Koordinaten		
		x	y	z	x	y	z
17	C11	0,7258	0,0096	0,8414	1,2322	-4,2820	5,0409
18	C12	0,7038	0,9117	0,7906	4,6768	3,6072	4,2908
19	C13	0,5328	0,6322	0,8273	2,0045	1,1633	4,8327
20	C14	0,3866	0,7464	0,8637	1,2358	2,1630	5,3702
21	C15	0,2635	0,7044	0,9027	0,0312	1,7965	5,9460
22	C16	0,2862	0,5553	0,9051	-0,3790	0,4924	5,9815
23	C17	0,4332	0,4428	0,8681	0,4023	-0,4924	5,4352
24	C18	0,5603	0,4781	0,8284	1,6138	-0,1845	4,8490
25	C19	0,2888	0,8185	0,4026	-0,9786	2,7837	-1,4382
26	C20	0,2446	0,7691	0,5000	-1,2678	2,3537	0,0000
27	C21	0,1633	0,8763	0,5684	-1,3430	3,2928	1,0100
28	C22	0,1287	0,8315	0,6575	-1,5508	2,9029	2,3256
29	C23	0,1779	0,6789	0,6781	-1,6628	1,5686	2,6297
30	C24	0,2560	0,5719	0,6106	-1,6139	0,6313	1,6331
31	C25	0,2911	0,6157	0,5220	-1,4038	1,0125	0,3248
32	Cl1	0,0178	0,7392	0,2992	-4,2304	2,0879	-2,9653
33	Cl2	0,0020	0,5656	0,1506	-5,6309	0,5663	-5,1592
34	Cl3	0,6988	0,8287	0,2433	2,3810	2,8695	-3,7910
35	Cl4	0,9649	0,8901	0,1179	4,7179	3,4038	-5,6423
36	B1	0,9191	0,7576	0,2029	4,0181	2,2467	-4,3868
37	N1	0,3250	0,3346	0,2160	-3,3370	-1,4528	-4,1934
38	C1	0,3184	0,2982	0,3152	-3,2101	-1,7690	-2,7287
39	C2	0,4545	0,2176	0,3498	-2,1481	-2,4733	-2,2178
40	C3	0,4354	0,1833	0,4424	-2,1530	-2,7713	-0,8505
41	C4	0,2834	0,2280	0,4963	-3,2107	-2,3792	-0,0546
42	C5	0,1496	0,3076	0,4598	-4,2618	-1,6837	-0,5936
43	C6	0,1630	0,3467	0,3694	-4,2827	-1,3437	-1,9284
44	C7	0,3164	0,2134	0,1645	-4,1109	-2,5140	-4,9538
45	C8	0,3170	0,2380	0,0749	-4,3113	-2,3008	-6,2768
46	C9	0,2919	0,1431	0,0260	-5,1203	-3,1319	-6,9988
47	C10	0,2713	0,0173	0,0682	-5,7023	-4,2313	-6,3757
48	C11	0,2742	0,9904	0,1586	-1,2322	4,2820	-5,0409
49	C12	0,2962	0,0883	0,2094	-4,6768	-3,6072	-4,2908
50	C13	0,4672	0,3678	0,1727	-2,0045	-1,1633	-4,8327
51	C14	0,6134	0,2536	0,1363	-1,2358	-2,1630	-5,3702
52	C15	0,7365	0,2956	0,0973	-0,0312	-1,7965	-5,9460
53	C16	0,7138	0,4447	0,0949	0,3790	-0,4924	-5,9815
54	C17	0,5668	0,5572	0,1319	-0,4023	0,4924	-5,4352
55	C18	0,4397	0,5219	0,1716	-1,6138	0,1845	-4,8490
56	C19	0,7112	0,1815	0,5974	0,9786	-2,7837	1,4382

Fortsetzung auf nächster Seite...

Nr.	Atom	Kristallkoordinaten			Kartesische Koordinaten		
		x	y	z	x	y	z
57	C20	0,7554	0,2309	0,5000	1,2678	-2,3537	0,0000
58	C21	0,8367	0,1237	0,4316	1,3430	-3,2928	-1,0100
59	C22	0,8713	0,1685	0,3425	1,5508	-2,9029	-2,3256
60	C23	0,8221	0,3211	0,3219	1,6628	-1,5686	-2,6297
61	C24	0,7440	0,4281	0,3894	1,6139	-0,6313	-1,6331
62	C25	0,7089	0,3843	0,4780	1,4038	-1,0125	-0,3248

Tabelle 7.2: Einkristalldaten von $\text{Ph}_3\text{NHBCl}_4 \cdot \text{Toluol}$ im Detail

M / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	491,06	F(000)	508
Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{BCl}_4\text{N}$	2 θ -Bereich / °	2,56-30,50
Kristallfarbe	hellgrün	Index-Bereich h; k; l	± 11 ; ± 11 ; ± 18
Kristallform	Bruchstück	Zahl der gem. Refl.	13617
T / K	93 ± 2	Zahl der unabh. Refl.	4138
Kristallsystem	triklin	Refl. mit $I > 2\sigma(I)$	3528
Raumgruppe	P-1	Daten / Restr. / Par.	4138 / 0 / 286
a / Å	$9,4352 \pm 0,0009$	goodness-of-fit on F^2	1,067
b / Å	$9,7217 \pm 0,001$	Gütepar. R ($I > 2\sigma(I)$)	R=0,0616
c / Å	$15,1665 \pm 0,0016$		wR ₂ =0,1541
α / °	$84,204 \pm 0,005$	Gütepar. R (alle)	R=0,0778
β / °	$76,795 \pm 0,005$		wR ₂ =0,1619
γ / °	$64,119 \pm 0,005$	e^- -Dichte (Rest) / $e \cdot \text{Å}^{-3}$	max. = 0,539
V / Å ³	$1218,5 \pm 0,2$		min. = -0,401
D _{c.} / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,338	Formeleinh. p. Zelle (Z)	2
μ / mm^{-1}	0,499		

7.2 Gaussian 03 Daten

7.2.1 Energien der Grundzustände

In den nachfolgenden Tabellen sind die berechneten Energien der optimierten Moleküle aufgelistet, mit denen die Reaktionsgrößen in Kapitel 5.1.1 bestimmt wurden. Dabei beziehen sich die „DFT-Energien“ genannten Werte auf die Berechnungen auf dem B3LYP/6-311++G(d,p)tight Niveau. Es sind folgende Größen aufgelistet:

- E(0K): Entspricht der Summe aus der elektronischen Energie und der Nullpunktsenergie
- E: Entspricht der Summe aus der elektronischen und der thermischen Energie, welche sich ihrerseits aus Translations-, Rotations-, Vibrations- und elektronischen Anregungsbeiträgen zusammensetzt
- H: Summe aus E und dem Produkt aus der Boltzmann-Konstante und der Temperatur. Aus dieser formalen „Bildungsenthalpie“ für jedes Molekül wurden die Reaktionsenthalpien berechnet.
- G: Die zu H gehörige formale „freie Bildungsenthalpie“. G wurde über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung bestimmt, wobei die Entropie wieder aus den einzelnen Beiträgen zu Vibration, Rotation, usw. bestimmt wurde.

Sofern nicht anders gekennzeichnet, sind in den nachfolgenden Tabellen die Energien in Hartree pro Teilchen angegeben und auf 298 K und 1 bar bezogen.

Tabelle 7.3: DFT Energien der Grundzustände im System Amin-B-Cl-H bei 298 K

	E(0K)	E	H	G
BCl ₃	-1405,649728	-1405,645336	-1405,644392	-1405,677255
BHCl ₂	-945,970995	-945,967463	-945,966519	-945,996953
BH ₂ Cl	-486,285144	-486,282125	-486,281181	-486,307791
BH ₃	-26,595005	-26,592119	-26,591175	-26,612551
Et ₃ NBCl ₃	-1697,962684	-1697,948633	-1697,947688	-1698,002645
Et ₃ NBHCl ₂	-1238,292646	-1238,279719	-1238,278775	-1238,331278
Et ₃ NBH ₂ Cl	-778,614158	-778,602355	-778,601411	-778,651077
Et ₃ NBH ₃	-318,929035	-318,918233	-318,917289	-318,963805
Et ₂ PhNBCl ₃	-1850,384967	-1850,369001	-1850,368057	-1850,428018
Et ₂ PhNBHCl ₂	-1390,715599	-1390,700863	-1390,699919	-1390,757443
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	-931,037690	-931,024104	-931,02316	-931,077904
Et ₂ PhNBH ₃	-471,352784	-471,340216	-471,339272	-471,390584
Et ₂ (p-tol)NBCl ₃	-1889,686088	-1889,668259	-1889,667315	-1889,731943
Et ₂ (p-tol)NBHCl ₂	-1430,015594	-1429,998919	-1429,997975	-1430,060652
Et ₂ (p-tol)NBH ₂ Cl	-970,338646	-970,323113	-970,322168	-970,38235
Et ₂ (p-tol)NBH ₃	-510,653498	-510,639011	-510,638067	-510,694464
PMABCl ₃	-1889,65068	-1889,632404	-1889,63146	-1889,696888
PMABHCl ₂	-1429,98461	-1429,967696	-1429,966751	-1430,028849
PMABH ₂ Cl	-970,314882	-970,300201	-970,299257	-970,355618
PMABH ₃	-510,630484	-510,615668	-510,614724	-510,671763
EtPh ₂ NBCl ₃	-2002,806665	-2002,788705	-2002,787760	-2002,852268
EtPh ₂ NBHCl ₂	-1543,140438	-1543,123772	-1543,122827	-1543,184819
EtPh ₂ NBH ₂ Cl	-1083,46249	-1083,446988	-1083,446044	-1083,505169
EtPh ₂ NBH ₃	-623,781215	-623,766812	-623,765868	-623,821971
Ph ₃ NBHCl ₂	-1695,560914	-1695,542116	-1695,541171	-1695,608883
Ph ₃ NBH ₂ Cl	-1235,886146	-1235,868605	-1235,867661	-1235,932610
Ph ₃ NBH ₃	-776,205214	-776,188933	-776,187988	-776,249641
H ₂	-1,169506	-1,167146	-1,166202	-1,180997
HCl	-460,827351	-460,824990	-460,824046	-460,845239
Et ₃ SiCl	-987,379189	-987,366583	-987,365639	-987,418237
Et ₃ SiH	-527,687274	-527,675732	-527,674788	-527,724876
Et ₃ N	-292,297097	-292,287591	-292,286647	-292,331119
Et ₂ PhN	-444,732332	-444,721172	-444,720228	-444,769903
PMA	-484,030567	-484,017525	-484,016581	-484,069092
EtPh ₂ N	-597,170459	-597,157429	-597,156484	-597,211185
Ph ₃ N	-749,608409	-749,593561	-749,592616	-749,652130

Tabelle 7.4: G3MP2 Energien der Grundzustände im System Amin-B-Cl-H (298 K)

	E(0K)	E	H	G
BCl ₃	-1404,174823	-1404,170353	-1404,169410	-1404,202411
BHCl ₂	-944,965112	-944,961525	-944,960581	-944,991100
BH ₂ Cl	-485,749934	-485,746880	-485,745936	-485,772590
BH ₃	-26,531771	-26,528874	-26,527930	-26,549315
Et ₃ NBCl ₃	-1696,065913	-1696,051624	-1696,050680	-1696,106085
Et ₃ NBHCl ₂	-1236,860630	-1236,847504	-1236,846560	-1236,899355
Et ₃ NBH ₂ Cl	-777,648633	-777,636550	-777,635606	-777,685830
Et ₃ NBH ₃	-318,432410	-318,421330	-318,420385	-318,467393
Et ₂ PhNBCl ₃	-1848,243432	-1848,227115	-1848,226170	-1848,286909
Et ₂ PhNBHCl ₂	-1389,038461	-1389,023374	-1389,022430	-1389,080767
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	-929,826704	-929,812760	-929,811816	-929,867311
Et ₂ PhNBH ₃	-470,610102	-470,597128	-470,596184	-470,648267
Et ₂ (p-tol)NBCl ₃	-1887,483426	-1887,465106	-1887,464162	-1887,530579
Et ₂ (p-tol)NBHCl ₂	-1428,278319	-1428,261232	-1428,260288	-1428,324229
Et ₂ (p-tol)NBH ₂ Cl	-969,062238	-969,046254	-969,04531	-969,106032
Et ₂ (p-tol)NBH ₃	-509,849578	-509,834661	-509,833717	-509,890772
PMABCl ₃	-1887,449184	-1887,43064	-1887,429696	-1887,495322
PMABHCl ₂	-1428,246089	-1428,228537	-1428,227593	-1428,291729
PMABH ₂ Cl	-969,044731	-969,028776	-969,027832	-969,087518
PMABH ₃	-509,827839	-509,812508	-509,811564	-509,869786
EtPh ₂ NBCl ₃	-2000,418853	-2000,400630	-2000,399690	-2000,464962
EtPh ₂ NBHCl ₂	-1541,219286	-1541,202203	-1541,201260	-1541,264136
EtPh ₂ NBH ₂ Cl	-1082,007284	-1081,991373	-1081,990430	-1082,050268
EtPh ₂ NBH ₃	-622,793263	-622,778433	-622,777489	-622,834262
Ph ₃ NBHCl ₂	-1693,395353	-1693,376078	-1693,375134	-1693,443987
Ph ₃ NBH ₂ Cl	-1234,185642	-1234,167535	-1234,166590	-1234,232628
Ph ₃ NBH ₃	-774,972202	-774,955209	-774,954265	-775,017289
H ₂	-1,170127	-1,167767	-1,166823	-1,181581
HCl	-460,352517	-460,350157	-460,349212	-460,370375
Et ₃ SiH	-526,868584	-526,856759	-526,855815	-526,906643
Et ₃ SiCl	-986,096281	-986,083323	-986,082379	-986,135909
Et ₃ N	-291,846000	-291,836280	-291,835336	-291,880271
Et ₂ PhN	-444,033721	-444,022263	-444,021319	-444,071383
Et ₂ (p-tol)N	-483,272363	-483,258951	-483,258007	-483,313199
PMA	-483,271931	-483,257674	-483,25673	-483,312824
EtPh ₂ N	-596,223670	-596,210315	-596,209371	-596,264760
Ph ₃ N	-748,414597	-748,399228	-748,398284	-748,459642

7 Anhang

Tabelle 7.5: DFT Energien der Grundzustände im System Amin-B-Cl-H bei 323 K

	E	H	G
BCl ₃	-1405,644811	-1405,643788	-1405,680728
BHCl ₂	-945,967062	-945,966039	-945,999509
BH ₂ Cl	-486,281813	-486,280790	-486,310025
BH ₃	-26,591853	-26,590830	-26,615056
Et ₃ NBCl ₃	-1697,946491	-1697,945468	-1698,007263
Et ₃ NBHCl ₂	-1238,277767	-1238,276744	-1238,335736
Et ₃ NBH ₂ Cl	-778,600546	-778,599523	-778,655292
Et ₃ NBH ₃	-318,916535	-318,915512	-318,967693
Et ₂ PhNBCl ₃	-1850,366517	-1850,365494	-1850,433119
Et ₂ PhNBHCl ₂	-1390,698543	-1390,697520	-1390,762333
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	-931,021928	-931,020905	-931,082557
Et ₂ PhNBH ₃	-471,338150	-471,337128	-471,394946
EtPh ₂ NBCl ₃	-2002,785847	-2002,784824	-2002,857762
EtPh ₂ NBHCl ₂	-1543,121082	-1543,120059	-1543,190097
EtPh ₂ NBH ₂ Cl	-1083,444439	-1083,443416	-1083,510202
EtPh ₂ NBH ₃	-623,764379	-623,763356	-623,826747
Ph ₃ NBHCl ₂	-1695,539035	-1695,538012	-1695,614675
Ph ₃ NBH ₂ Cl	-1235,865697	-1235,864674	-1235,938142
Ph ₃ NBH ₃	-776,186145	-776,185122	-776,255120
H ₂	-1,166949	-1,165926	-1,182241
HCl	-460,824793	-460,823770	-460,847017
Et ₃ N	-292,286162	-292,285139	-292,334693
Et ₂ PhN	-444,719414	-444,718391	-444,774117
EtPh ₂ N	-597,155309	-597,154286	-597,215804
Ph ₃ N	-749,591070	-749,590047	-749,657204

Tabelle 7.6: DFT Energien der Grundzustände im System Amin-B-Cl-H bei 348 K

	E	H	G
BCl ₃	-1405,644267	-1405,643165	-1405,683610
BHCl ₂	-945,966641	-945,965539	-946,002118
BH ₂ Cl	-486,281484	-486,280382	-486,312303
BH ₃	-26,591576	-26,590474	-26,616944
Et ₃ NBCl ₃	-1697,944240	-1697,943138	-1698,012133
Et ₃ NBHCl ₂	-1238,275676	-1238,274574	-1238,340383

Fortsetzung auf nächster Seite...

	E	H	G
Et ₃ NBH ₂ Cl	-778,598596	-778,597494	-778,659684
Et ₃ NBH ₃	-318,914699	-318,913597	-318,971803
Et ₂ PhNBHCl ₃	-1850,363853	-1850,362751	-1850,438455
Et ₂ PhNBHCl ₂	-1390,696043	-1390,694940	-1390,767446
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	-931,019572	-931,018470	-931,087419
Et ₂ PhNBH ₃	-471,335905	-471,334803	-471,399508
EtPh ₂ NBCH ₃	-2002,782770	-2002,781668	-2002,863525
EtPh ₂ NBHCl ₂	-1543,118172	-1543,117070	-1543,195629
EtPh ₂ NBH ₂ Cl	-1083,441669	-1083,440567	-1083,515478
EtPh ₂ NBH ₃	-623,761726	-623,760624	-623,831756
Ph ₃ NBHCl ₂	-1695,535710	-1695,534608	-1695,620735
Ph ₃ NBH ₂ Cl	-1235,862516	-1235,861414	-1235,943950
Ph ₃ NBH ₃	-776,183088	-776,181986	-776,260655
H ₂	-1,166751	-1,165649	-1,183515
HCl	-460,824595	-460,823493	-460,848827
Et ₃ N	-292,284656	-292,283554	-292,338588
Et ₂ PhN	-444,717503	-444,716401	-444,778505
EtPh ₂ N	-597,152987	-597,151885	-597,220655
Ph ₃ N	-749,588348	-749,587246	-749,662507

Tabelle 7.7: DFT Energien der Grundzustände im System Amin-B-Cl-H bei 373 K

	E	H	G
BCl ₃	-1405,643709	-1405,642527	-1405,686538
BHCl ₂	-945,966204	-945,965023	-946,004764
BH ₂ Cl	-486,281141	-486,27996	-486,314611
BH ₃	-26,591290	-26,590109	-26,618858
Et ₃ NBCH ₃	-1697,941865	-1697,940684	-1698,017175
Et ₃ NBHCl ₂	-1238,273457	-1238,272276	-1238,345190
Et ₃ NBH ₂ Cl	-778,596517	-778,595336	-778,664227
Et ₃ NBH ₃	-318,912735	-318,911553	-318,976056
Et ₂ PhNBCH ₃	-1850,361029	-1850,359848	-1850,443995
Et ₂ PhNBHCl ₂	-1390,693378	-1390,692197	-1390,772750
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	-931,017050	-931,015868	-931,092463
Et ₂ PhNBH ₃	-471,333494	-471,332313	-471,404242
EtPh ₂ NBCH ₃	-2002,779498	-2002,778317	-2002,869522
EtPh ₂ NBHCl ₂	-1543,115063	-1543,113882	-1543,201383
EtPh ₂ NBH ₂ Cl	-1083,438699	-1083,437517	-1083,520965

Fortsetzung auf nächster Seite...

7 Anhang

	E	H	G
EtPh ₂ NBH ₃	-623,758872	-623,757691	-623,836967
Ph ₃ NBHCl ₂	-1695,532151	-1695,530970	-1695,627049
Ph ₃ NBH ₂ Cl	-1235,868618	-1235,867674	-1235,932610
Ph ₃ NBH ₃	-776,179793	-776,178611	-776,266423
H ₂	-1,166553	-1,165372	-1,184808
HCl	-460,824397	-460,823216	-460,850656
Et ₃ N	-292,283045	-292,281864	-292,342600
Et ₂ PhN	-444,715452	-444,714270	-444,783040
EtPh ₂ N	-597,150490	-597,149308	-597,225685
Ph ₃ N	-749,585414	-749,584232	-749,668018

Tabelle 7.8: DFT Energien der Grundzustände im System Amin-B-Br-H bei 298 K

	E(0K)	E	H	G
BBr ₃	-7747,393751	-7747,388702	-7747,387757	-7747,424609
BHBr ₂	-5173,800684	-5173,796866	-5173,795922	-5173,828996
BH ₂ Br	-2600,200673	-2600,197587	-2600,196643	-2600,224565
BH ₃	-26,595005	-26,592119	-26,591175	-26,612551
Et ₃ NBBr ₃	-8039,704079	-8039,689098	-8039,688153	-8039,747036
Et ₃ NBHBBr ₂	-5466,123763	-5466,110317	-5466,109373	-5466,164503
Et ₃ NBH ₂ Br	-2892,531971	-2892,519992	-2892,519048	-2892,569963
Et ₃ NBH ₃	-318,929035	-318,918233	-318,917289	-318,963805
Et ₂ PhNBBr ₃	-8192,125847	-8192,108970	-8192,108025	-8192,171758
Et ₂ PhNBHBBr ₂	-5618,546323	-5618,531053	-5618,530109	-5618,590165
Et ₂ PhNBH ₂ Br	-3044,955147	-3044,941437	-3044,940493	-3044,996232
Et ₂ PhNBH ₃	-471,352784	-471,340216	-471,339272	-471,390584
EtPh ₂ NBBr ₃	-8344,545924	-8344,526988	-8344,526044	-8344,594467
EtPh ₂ NBHBBr ₂	-5770,970276	-5770,953075	-5770,952131	-5771,016739
EtPh ₂ NBH ₂ Br	-3197,379229	-3197,363509	-3197,362565	-3197,422921
EtPh ₂ NBH ₃	-623,781215	-623,766812	-623,765868	-623,821971
Ph ₃ NBBr ₃	-8496,967924	-8496,946719	-8496,945774	-8497,020093
Ph ₃ NBHBBr ₂	-5923,389700	-5923,370401	-5923,369457	-5923,439584
Ph ₃ NBH ₂ Br	-3349,802396	-3349,784661	-3349,783717	-3349,849554
Ph ₃ NBH ₃	-776,205214	-776,188933	-776,187988	-776,249641
H ₂	-1,169506	-1,167146	-1,166202	-1,180997
HBr	-2574,747207	-2574,744846	-2574,743902	-2574,766435
Et ₃ N	-292,297097	-292,287591	-292,286647	-292,331119

Fortsetzung auf nächster Seite...

	E(0K)	E	H	G
Et ₂ PhN	-444,732332	-444,721172	-444,720228	-444,769903
EtPh ₂ N	-597,170459	-597,157429	-597,156484	-597,211185
Ph ₃ N	-749,608409	-749,593561	-749,592616	-749,652130
Et ₃ SiH	-527,687274	-527,675732	-527,674788	-527,724876
Et ₃ SiBr	-3101,297701	-3101,284869	-3101,283925	-3101,33777

Tabelle 7.9: DFT Energien der Grundzustände im System Amin-B-Br-H bei 323 K

	E	H	G
BBr ₃	-7747,388129	-7747,387106	-7747,427707
BHBr ₂	-5173,796434	-5173,795411	-5173,831773
BH ₂ Br	-2600,197260	-2600,196237	-2600,226908
BH ₃	-26,591853	-26,59083	-26,615056
Et ₃ NBBBr ₃	-8039,686936	-8039,685913	-8039,752033
Et ₃ NBHBBr ₂	-5466,108336	-5466,107313	-5466,169181
Et ₃ NBH ₂ Br	-2892,518169	-2892,517146	-2892,574282
Et ₃ NBH ₃	-318,916535	-318,915512	-318,967693
Et ₂ PhNBBBr ₃	-8192,106437	-8192,105414	-8192,177174
Et ₂ PhNBHBBr ₂	-5618,528702	-5618,527679	-5618,595268
Et ₂ PhNBH ₂ Br	-3044,939251	-3044,938228	-3045,000968
Et ₂ PhNBH ₃	-471,338150	-471,337128	-471,394946
EtPh ₂ NBBBr ₃	-8344,524077	-8344,523054	-8344,600290
EtPh ₂ NBHBBr ₂	-5770,950356	-5770,949333	-5771,022236
EtPh ₂ NBH ₂ Br	-3197,360946	-3197,359923	-3197,428057
EtPh ₂ NBH ₃	-623,764379	-623,763356	-623,826747
Ph ₃ NBBBr ₃	-8496,943421	-8496,942398	-8497,027100
Ph ₃ NBHBBr ₂	-5923,367306	-5923,366283	-5923,445556
Ph ₃ NBH ₂ Br	-3349,781727	-3349,780704	-3349,855162
Ph ₃ NBH ₃	-776,186145	-776,185122	-776,255120
H ₂	-1,166949	-1,165926	-1,182241
HBr	-2574,744649	-2574,743626	-2574,768325
Et ₃ N	-292,286162	-292,285139	-292,334693
Et ₂ PhN	-444,719414	-444,718391	-444,774117
EtPh ₂ N	-597,155308	-597,154286	-597,215804
Ph ₃ N	-749,591070	-749,590047	-749,657204

Tabelle 7.10: DFT Energien der Grundzustände im System Amin-B-Br-H bei 348 K

	E	H	G
BBr ₃	-7747,387540	-7747,386438	-7747,430875
BHBr ₂	-5173,795983	-5173,794880	-5173,834608
BH ₂ Br	-2600,196916	-2600,195814	-2600,229298
BH ₃	-26,591576	-26,590474	-26,616944
Et ₃ NBBBr ₃	-8039,684640	-8039,683537	-8039,757240
Et ₃ NBHBBr ₂	-5466,106216	-5466,105114	-5466,174051
Et ₃ NBH ₂ Br	-2892,516206	-2892,515104	-2892,578781
Et ₃ NBH ₃	-318,914699	-318,913597	-318,971803
Et ₂ PhNBBBr ₃	-8192,103729	-8192,102627	-8192,182833
Et ₂ PhNBHBBr ₂	-5618,526173	-5618,525071	-5618,600598
Et ₂ PhNBH ₂ Br	-3044,936883	-3044,935781	-3045,005915
Et ₂ PhNBH ₃	-471,335905	-471,334803	-471,399508
EtPh ₂ NBBBr ₃	-8344,520951	-8344,519849	-8344,606387
EtPh ₂ NBHBBr ₂	-5770,947418	-5770,946316	-5771,027991
EtPh ₂ NBH ₂ Br	-3197,358163	-3197,357061	-3197,433437
EtPh ₂ NBH ₃	-623,761726	-623,760624	-623,831756
Ph ₃ NBBBr ₃	-8496,939882	-8496,938780	-8497,033791
Ph ₃ NBHBBr ₂	-5923,363954	-5923,362852	-5923,451820
Ph ₃ NBH ₂ Br	-3349,778533	-3349,777431	-3349,861047
Ph ₃ NBH ₃	-776,183088	-776,181986	-776,260655
H ₂	-1,166751	-1,165649	-1,183515
HBr	-2574,744451	-2574,743349	-2574,770247
Et ₃ N	-292,284656	-292,283554	-292,338588
Et ₂ PhN	-444,717503	-444,716401	-444,778505
EtPh ₂ N	-597,152987	-597,151885	-597,220655
Ph ₃ N	-749,588348	-749,587246	-749,662507

Tabelle 7.11: DFT Energien der Grundzustände im System Amin-B-Br-H bei 373 K

	E	H	G
BBr ₃	-7747,386940	-7747,385758	-7747,434091
BHBr ₂	-5173,795517	-5173,794335	-5173,837481
BH ₂ Br	-2600,196557	-2600,195376	-2600,231719
BH ₃	-26,59129	-26,590109	-26,618858
Et ₃ NBBBr ₃	-8039,682222	-8039,681041	-8039,762622

Fortsetzung auf nächster Seite...

	E	H	G
Et ₃ NBHBr ₂	-5466,103972	-5466,102791	-5466,179084
Et ₃ NBH ₂ Br	-2892,514114	-2892,512933	-2892,583431
Et ₃ NBH ₃	-318,912735	-318,911553	-318,976056
Et ₂ PhNBBBr ₃	-8192,100864	-8192,099683	-8192,188697
Et ₂ PhNBHBr ₂	-5618,523483	-5618,522301	-5618,606117
Et ₂ PhNBH ₂ Br	-3044,934351	-3044,933170	-3045,011044
Et ₂ PhNBH ₃	-471,333494	-471,332313	-471,404242
EtPh ₂ NBBBr ₃	-8344,517633	-8344,516452	-8344,612722
EtPh ₂ NBHBr ₂	-5770,944283	-5770,943102	-5771,033971
EtPh ₂ NBH ₂ Br	-3197,355179	-3197,353998	-3197,439031
EtPh ₂ NBH ₃	-623,758872	-623,757691	-623,836967
Ph ₃ NBBBr ₃	-8496,936117	-8496,934936	-8497,040750
Ph ₃ NBHBr ₂	-5923,360369	-5923,359188	-5923,458338
Ph ₃ NBH ₂ Br	-3349,775104	-3349,773923	-3349,867175
Ph ₃ NBH ₃	-776,179793	-776,178611	-776,266423
H ₂	-1,166553	-1,165372	-1,184808
HBr	-2574,744253	-2574,743072	-2574,772189
Et ₃ N	-292,283045	-292,281864	-292,342600
Et ₂ PhN	-444,715452	-444,714270	-444,783040
EtPh ₂ N	-597,150490	-597,149308	-597,225685
Ph ₃ N	-749,585414	-749,584232	-749,668018

Tabelle 7.12: DFT Energien der Grundzustände im System Amin-B-I-H bei 298 K

	E(0K)	E	H	G
BI ₃	-59,075689	-59,070198	-59,069254	-59,108936
BHI ₂	-48,255630	-48,251591	-48,250647	-48,28559
BH ₂ I	-37,428674	-37,425519	-37,424575	-37,45342
BH ₃	-26,595005	-26,592119	-26,591175	-26,612551
Et ₃ NBI ₃	-351,384774	-351,369374	-351,368430	-351,429625
Et ₃ NBHI ₂	-340,581300	-340,567754	-340,566810	-340,623013
Et ₃ NBH ₂ I	-329,763139	-329,751044	-329,750100	-329,801866
Et ₃ NBH ₃	-318,929035	-318,918233	-318,917289	-318,963805
Et ₂ PhNBI ₃	-503,806586	-503,789191	-503,788246	-503,854753
Et ₂ PhNBHI ₂	-493,003913	-492,988441	-492,987497	-493,048970
Et ₂ PhNBH ₂ I	-482,186366	-482,172429	-482,171485	-482,228511
Et ₂ PhNBH ₃	-471,352784	-471,340216	-471,339272	-471,390584
EtPh ₂ NBI ₃	-656,225064	-656,205616	-656,204672	-656,275585

Fortsetzung auf nächster Seite...

7 Anhang

	E(0K)	E	H	G
EtPh ₂ NBHI ₂	-645,427490	-645,409977	-645,409033	-645,475484
EtPh ₂ NBH ₂ I	-634,609370	-634,593558	-634,592613	-634,653740
EtPh ₂ NBH ₃	-623,781215	-623,766812	-623,765868	-623,821971
Ph ₃ NBI ₃	-808,647330	-808,625491	-808,624547	-808,701949
Ph ₃ NBHI ₂	-797,845918	-797,826411	-797,825467	-797,896510
Ph ₃ NBH ₂ I	-787,032253	-787,014374	-787,013430	-787,080382
Ph ₃ NBH ₃	-776,205214	-776,188933	-776,187988	-776,249641
Et ₃ SiI	-538,524721	-538,511643	-538,510699	-538,566128
Et ₃ SiH	-527,687274	-527,675732	-527,674788	-527,724876

Tabelle 7.13: DFT Energien der Grundzustände im System Amin-B-I-H bei 373 K

	E	H	G
BI ₃	-59,068348	-59,067167	-59,119139
BHI ₂	-48,250174	-48,248993	-48,294552
BH ₂ I	-37,424452	-37,423271	-37,460810
BH ₃	-26,591290	-26,590109	-26,618858
Et ₃ NBI ₃	-351,362438	-351,361256	-351,445799
Et ₃ NBHI ₂	-340,561375	-340,560194	-340,637867
Et ₃ NBH ₂ I	-329,745141	-329,743959	-329,815552
Et ₃ NBH ₃	-318,912735	-318,911553	-318,976056
Et ₂ PhNBI ₃	-503,781009	-503,779828	-503,872398
Et ₂ PhNBHI ₂	-492,980832	-492,97965	-493,065285
Et ₂ PhNBH ₂ I	-482,165304	-482,164122	-482,243651
Et ₂ PhNBH ₃	-471,333494	-471,332313	-471,404242
EtPh ₂ NBI ₃	-656,196182	-656,195001	-656,294474
EtPh ₂ NBHI ₂	-645,401132	-645,399951	-645,493184
EtPh ₂ NBH ₂ I	-634,585205	-634,584024	-634,670046
EtPh ₂ NBH ₃	-623,758872	-623,757691	-623,836967
Ph ₃ NBI ₃	-808,614787	-808,613605	-808,723564
Ph ₃ NBHI ₂	-797,816336	-797,815154	-797,9155
Ph ₃ NBH ₂ I	-787,004787	-787,003605	-787,098287
Ph ₃ NBH ₃	-776,179793	-776,178611	-776,266423
H ₂	-1,166553	-1,165372	-1,184808
HI	-11,978916	-11,977735	-12,007973

Tabelle 7.14: DFT Energien der ionischen Spezies bei 298 K (Angaben in kJ/mol).

	E(0K)	E	H	G
BCl_2^+	-945,030235	-945,026916	-945,025972	-945,054232
BHCl^+	-485,337099	-485,334500	-485,333555	-485,358084
BH_2^+	-25,622560	-25,619693	-25,618748	-25,633297
$\text{Et}_3\text{NBCl}_2^+$	-1237,453231	-1237,440498	-1237,439554	-1237,492043
$\text{Et}_3\text{NBHCl}^+$	-777,777347	-777,765582	-777,764638	-777,814493
$\text{Et}_3\text{NBH}_2^+$	-318,094615	-318,083722	-318,082778	-318,129480
$\text{Et}_2\text{PhNBCl}_2^+$	-1389,883626	-1389,869073	-1389,868129	-1389,925530
$\text{Et}_2\text{PhNBHCl}^+$	-930,209218	-930,195678	-930,194734	-930,249530
$\text{Et}_2\text{PhNBH}_2^+$	-470,527708	-470,515329	-470,514385	-470,565609
$\text{EtPh}_2\text{NBCl}_2^+$	-1542,300709	-1542,284270	-1542,283326	-1542,345255
$\text{EtPh}_2\text{NBHCl}^+$	-1082,634474	-1082,619134	-1082,618190	-1082,677219
$\text{EtPh}_2\text{NBH}_2^+$	-622,959769	-622,945566	-622,944622	-623,000487
$\text{Ph}_3\text{NBCl}_2^+$	-1694,729859	-1694,711505	-1694,710561	-1694,777302
$\text{Ph}_3\text{NBHCl}^+$	-1235,061241	-1235,044017	-1235,043073	-1235,106974
$\text{Ph}_3\text{NBH}_2^+$	-775,386841	-775,370800	-775,369856	-775,430781
Cl^-	-460,30373	-460,30211	-460,301367	-460,31875
H^-	-0,534164	-0,532747	-0,531803	-0,544163

Tabelle 7.15: G3MP2 Energien der ionischen Spezies bei 298 K (Angaben in kJ/mol).

	E(0K)	E	H	G
BCl_2^+	-944,030824	-944,027348	-944,026404	-944,054316
BHCl^+	-484,807917	-484,805262	-484,804317	-484,828922
BH_2^+	-25,561929	-25,559475	-25,558531	-25,578239
$\text{Et}_3\text{NBCl}_2^+$	-1236,020397	-1236,007436	-1236,006492	-1236,059401
$\text{Et}_3\text{NBHCl}^+$	-776,810101	-776,798129	-776,797185	-776,847378
$\text{Et}_3\text{NBH}_2^+$	-317,593535	-317,582396	-317,581452	-317,628624
$\text{Et}_2\text{PhNBCl}_2^+$	-1388,204819	-1388,189942	-1388,188998	-1388,246941
$\text{Et}_2\text{PhNBHCl}^+$	-928,994920	-928,981133	-928,980189	-929,035267
$\text{Et}_2\text{PhNBH}_2^+$	-469,779448	-469,766705	-469,765760	-469,817466
$\text{EtPh}_2\text{NBCl}_2^+$	-1540,382902	-1540,366102	-1540,365158	-1540,428097
$\text{EtPh}_2\text{NBHCl}^+$	-1081,177657	-1081,162000	-1081,161056	-1081,220804
$\text{EtPh}_2\text{NBH}_2^+$	-621,964947	-621,950368	-621,949424	-622,005918
$\text{Ph}_3\text{NBCl}_2^+$	-1692,560928	-1692,542147	-1692,541202	-1692,608942
$\text{Ph}_3\text{NBHCl}^+$	-1233,355417	-1233,337787	-1233,336843	-1233,401559
$\text{Ph}_3\text{NBH}_2^+$	-770,106512	-770,091727	-770,090783	-770,149319
Cl^-	-459,822359	-459,820943	-459,819999	-459,837382
H^-	-0,521396	-0,519980	-0,519035	-0,531396

7.2.2 Energien der Übergangszustände

Tabelle 7.16: DFT Energien der Übergangszustände im System Amin-B-Cl-H bei 298 K

	E(0K)	E	H	G
BH ₂ Cl ₃	-1406,753070	-1406,748213	-1406,747269	-1406,782895
BH ₃ Cl ₂	-947,081547	-947,077595	-947,076651	-947,108918
BH ₄ Cl	-487,407277	-487,403938	-487,402993	-487,431577
Et ₃ NBH ₂ Cl ₃	-1699,048430	-1699,033201	-1699,032257	-1699,090097
Et ₃ NBH ₃ Cl ₂	-1239,382112	-1239,367754	-1239,366810	-1239,422625
Et ₃ NBH ₄ Cl	-779,704719	-779,691257	-779,690313	-779,743287
Et ₂ PhNBH ₂ Cl ₃	-1851,471307	-1851,454168	-1851,453224	-1851,515998
Et ₂ PhNBH ₃ Cl ₂	-1391,804494	-1391,788189	-1391,787244	-1391,848302
Et ₂ PhNBH ₄ Cl	-932,129912	-932,114441	-932,113497	-932,172186
EtPh ₂ NBH ₂ Cl ₃	-2003,898095	-2003,878791	-2003,877847	-2003,946119
EtPh ₂ NBH ₃ Cl ₂	-1544,229793	-1544,211170	-1544,210226	-1544,276974
EtPh ₂ NBH ₄ Cl	-1084,551179	-1084,533865	-1084,532920	-1084,596315
Ph ₃ NH ₂ BCl ₃	-2156,311432	-2156,290073	-2156,289128	-2156,363292
Ph ₃ NBH ₃ Cl ₂	-1696,645040	-1696,624849	-1696,623905	-1696,694994
Ph ₃ NBH ₄ Cl	-1236,973635	-1236,954321	-1236,953377	-1237,022026

Tabelle 7.17: G3MP2 Energien der Übergangszustände im System Amin-B-Cl-H bei 298 K

	E(0K)	E	H	G
BH ₂ Cl ₃	-1405,274440	-1405,269439	-1405,268495	-1405,304376
BH ₃ Cl ₂	-946,071753	-946,067683	-946,066739	-946,099202
BH ₄ Cl	-486,868322	-486,864897	-486,863953	-486,892664
Et ₃ NBH ₂ Cl ₃	-1697,142886	-1697,127485	-1697,126541	-1697,185016
Et ₃ NBH ₃ Cl ₂	-1237,940950	-1237,926556	-1237,925612	-1237,981698
Et ₃ NBH ₄ Cl	-778,730563	-778,716892	-778,715947	-778,769712
Et ₂ PhNBH ₂ Cl ₃	-1849,320760	-1849,303396	-1849,302452	-1849,365882
Et ₂ PhNBH ₃ Cl ₂	-1390,118668	-1390,102155	-1390,101211	-1390,163194
Et ₂ PhNBH ₄ Cl	-930,909570	-930,893805	-930,892860	-930,952829
EtPh ₂ NBH ₂ Cl ₃	-2001,502448	-2001,482989	-2001,482045	-2001,550385
EtPh ₂ NBH ₃ Cl ₂	-1542,297149	-1542,278635	-1542,277690	-1542,343902
EtPh ₂ NBH ₄ Cl	-1083,084779	-1083,067348	-1083,066404	-1083,130153

Tabelle 7.18: DFT Energien der Übergangszustände im System Amin-B-Cl-H bei 323 K

	E	H	G
BCl ₃ H ₂	-1406,747604	-1406,746581	-1406,785892
BHCl ₂ H ₂	-947,077107	-947,076084	-947,111631
BH ₂ ClH ₂	-487,403539	-487,402516	-487,433978
Et ₃ NBCl ₃ H ₂	-1699,030918	-1699,029895	-1699,095012
Et ₃ NBHCl ₂ H ₂	-1239,365593	-1239,364570	-1239,427367
Et ₃ NBH ₂ ClH ₂	-779,689197	-779,688174	-779,747788
Et ₂ PhNBCl ₃ H ₂	-1851,451519	-1851,450496	-1851,521340
Et ₂ PhNBHCl ₂ H ₂	-1391,785660	-1391,784637	-1391,853496
Et ₂ PhNBH ₂ ClH ₂	-932,112008	-932,110985	-932,177178
EtPh ₂ NBCl ₃ H ₂	-2003,875757	-2003,874734	-2003,951934
EtPh ₂ NBHCl ₂ H ₂	-1544,208238	-1544,207216	-1544,282658
EtPh ₂ NBH ₂ ClH ₂	-1084,531061	-1084,530039	-1084,601714
Ph ₃ NBCl ₃ H ₂	-	-	-
Ph ₃ NBHCl ₂ H ₂	-1696,621583	-1696,620560	-1696,701053
Ph ₃ NBH ₂ ClH ₂	-1236,951152	-1236,950129	-1236,027877

Tabelle 7.19: DFT Energien der Übergangszustände im System Amin-B-Cl-H bei 348 K

	E	H	G
BCl ₃ H ₂	-1406,746964	-1406,745862	-1406,788961
BHCl ₂ H ₂	-947,076590	-947,075488	-947,114404
BH ₂ ClH ₂	-487,403113	-487,402011	-487,436432
Et ₃ NBCl ₃ H ₂	-1699,028484	-1699,027382	-1699,100146
Et ₃ NBHCl ₂ H ₂	-1239,363280	-1239,362177	-1239,432317
Et ₃ NBH ₂ ClH ₂	-779,686987	-779,685885	-779,752488
Et ₂ PhNBCl ₃ H ₂	-1851,448679	-1851,447577	-1851,526932
Et ₂ PhNBHCl ₂ H ₂	-1391,782939	-1391,781837	-1391,858930
Et ₂ PhNBH ₂ ClH ₂	-932,109386	-932,108284	-932,182402
EtPh ₂ NBCl ₃ H ₂	-2003,872493	-2003,871391	-2003,958034
EtPh ₂ NBHCl ₂ H ₂	-1544,205078	-1544,203976	-1544,288618
EtPh ₂ NBH ₂ ClH ₂	-1084,528027	-1084,526925	-1084,607378
Ph ₃ NBCl ₃ H ₂	-	-	-
Ph ₃ NBHCl ₂ H ₂	-1696,618045	-1696,616943	-1696,707418
Ph ₃ NBH ₂ ClH ₂	-1236,947713	-1236,946611	-1237,034027

Tabelle 7.20: DFT Energien der Übergangszustände im System Amin-B-Cl-H bei 373 K

	E	H	G
BCl ₃ H ₂	-1406,746300	-1406,745119	-1406,792083
BHCl ₂ H ₂	-947,076046	-947,074865	-947,117222
BH ₂ ClH ₂	-487,402662	-487,401481	-487,438924
Et ₃ NBCl ₃ H ₂	-1699,025914	-1699,024733	-1699,105466
Et ₃ NBHCl ₂ H ₂	-1239,360830	-1239,359649	-1239,437444
Et ₃ NBH ₂ ClH ₂	-779,684642	-779,683461	-779,757357
Et ₂ PhNBCl ₃ H ₂	-1851,445668	-1851,444487	-1851,532741
Et ₂ PhNBHCl ₂ H ₂	-1391,780047	-1391,778866	-1391,864572
Et ₂ PhNBH ₂ ClH ₂	-932,106592	-932,105410	-932,187827
EtPh ₂ NBCl ₃ H ₂	-2003,869024	-2003,867843	-2003,964382
EtPh ₂ NBHCl ₂ H ₂	-1544,201713	-1544,200532	-1544,294818
EtPh ₂ NBH ₂ ClH ₂	-1084,524785	-1084,523604	-1084,613273
Ph ₃ NBCl ₃ H ₂	-	-	-
Ph ₃ NBHCl ₂ H ₂	-1696,614263	-1696,613081	-1696,714051
Ph ₃ NBH ₂ ClH ₂	-1236,944030	-1236,942848	-1237,040437

Tabelle 7.21: DFT Energien der Übergangszustände im System Amin-B-Br-H bei 298 K

	E(0K)	E	H	G
BH ₂ Br ₃	-7748,505806	-7748,500368	-7748,499424	-7748,539021
BH ₃ Br ₂	-5174,920456	-5174,916242	-5174,915297	-5174,950215
BH ₄ Br	-2601,331037	-2601,327597	-2601,326653	-2601,356599
Et ₃ NBH ₂ Br ₃	-8040,799634	-8040,783750	-8040,782806	-8040,844393
Et ₃ NBH ₃ Br ₂	-5467,221710	-5467,206928	-5467,205983	-5467,264658
Et ₃ NBH ₄ Br	-2893,630602	-2893,616839	-2893,615895	-2893,670585
Et ₂ PhNBH ₂ Br ₃	-8193,222207	-8193,204320	-8193,203376	-8193,270120
Et ₂ PhNBH ₃ Br ₂	-5619,643549	-5619,626802	-5619,625857	-5619,689785
Et ₂ PhNBH ₄ Br	-3046,055821	-3046,040069	-3046,039125	-3046,099445
EtPh ₂ NBH ₂ Br ₃	-8345,649318	-8345,629282	-8345,628338	-8345,700500
EtPh ₂ NBH ₃ Br ₂	-5772,069905	-5772,050539	-5772,049595	-5772,120436
EtPh ₂ NBH ₄ Br	-3198,477513	-3198,459956	-3198,459011	-3198,523714
Ph ₃ NBH ₂ Br ₃	-8498,064134	-8498,042047	-8498,041103	-8498,118567
Ph ₃ NBH ₃ Br ₂	-5924,485209	-5924,464564	-5924,463620	-5924,537459
Ph ₃ NBH ₄ Br	-3350,900577	-3350,881032	-3350,880088	-3350,950137

Tabelle 7.22: DFT Energien der Übergangszustände im System Amin-B-I-H bei 298 K

	E(0K)	E	H	G
BI ₃ H ₂	-60,196613	-60,190771	-60,189827	-60,232234
BHI ₂ H ₂	-49,384009	-49,379573	-49,378629	-49,415426
BH ₂ IH ₂	-38,566429	-38,562927	-38,561983	-38,592830
Et ₃ NBI ₃ H ₂	-352,491658	-352,475280	-352,474336	-352,538978
Et ₃ NBHI ₂ H ₂	-341,688014	-341,672966	-341,672022	-341,732706
Et ₃ NBH ₂ IH ₂	-330,869544	-330,855531	-330,854587	-330,910685
Et ₂ PhNBI ₃ H ₂	-504,914585	-504,896203	-504,895259	-504,964959
Et ₂ PhNBHI ₂ H ₂	-494,109841	-494,092730	-494,091785	-494,158013
Et ₂ PhNBH ₂ IH ₂	-483,294756	-483,278878	-483,277934	-483,339228
EtPh ₂ NBI ₃ H ₂	-657,342455	-657,322015	-657,321071	-657,395724
EtPh ₂ NBHI ₂ H ₂	-646,537266	-646,517563	-646,516619	-646,589546
EtPh ₂ NBH ₂ IH ₂	-635,719354	-635,701512	-635,700567	-635,766881
Ph ₃ NBI ₃ H ₂	-809,759759	-809,737206	-809,736262	-809,816574
Ph ₃ NBHI ₂ H ₂	-798,953997	-798,932898	-798,931954	-799,008508
Ph ₃ NBH ₂ IH ₂	-788,141439	-788,121614	-788,120670	-788,192261

7.2.3 Berechnete IR-Spektren

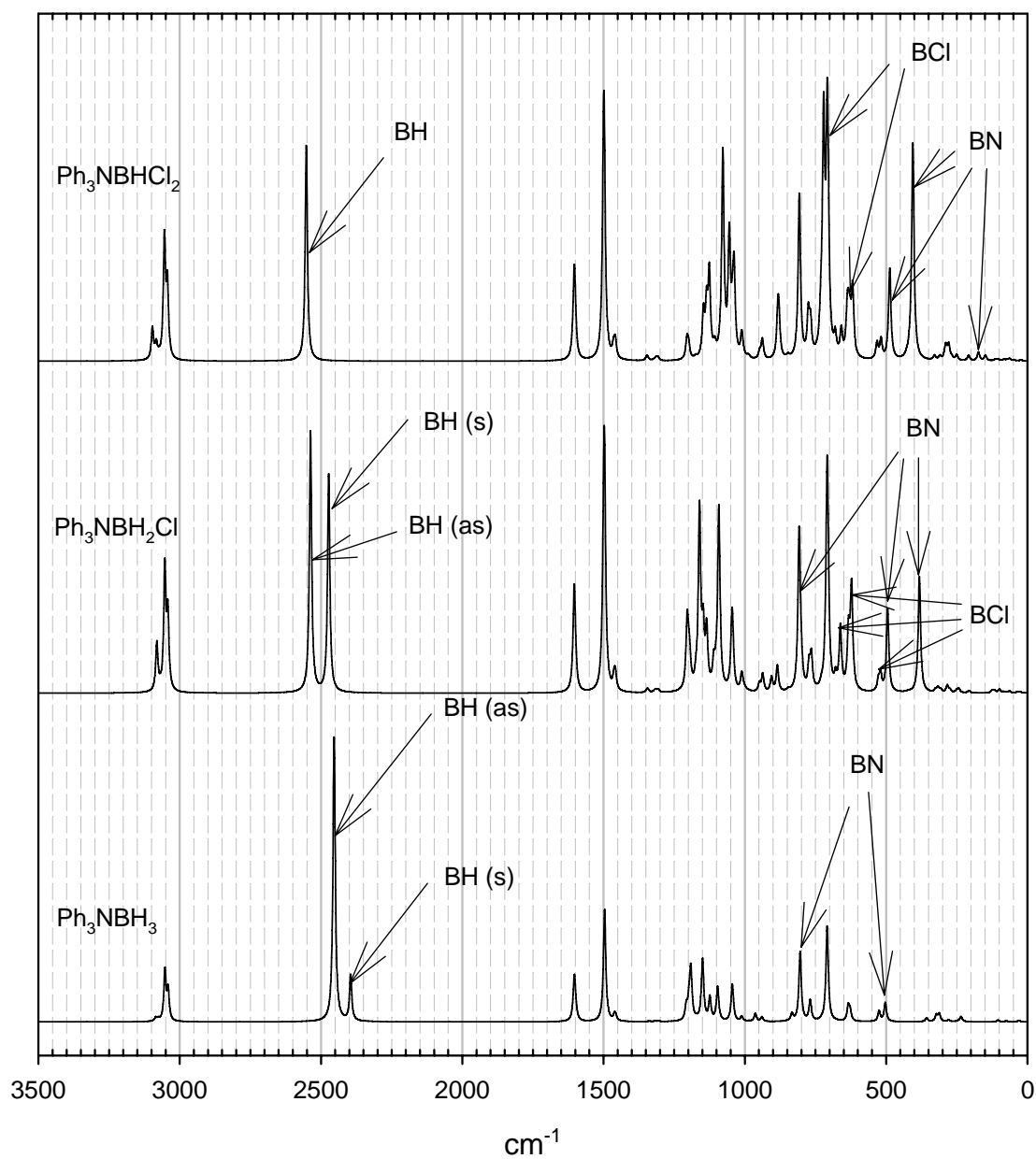


Abbildung 7.2: Berechnete IR-Spektren der Boranaddukte des Triphenylamins

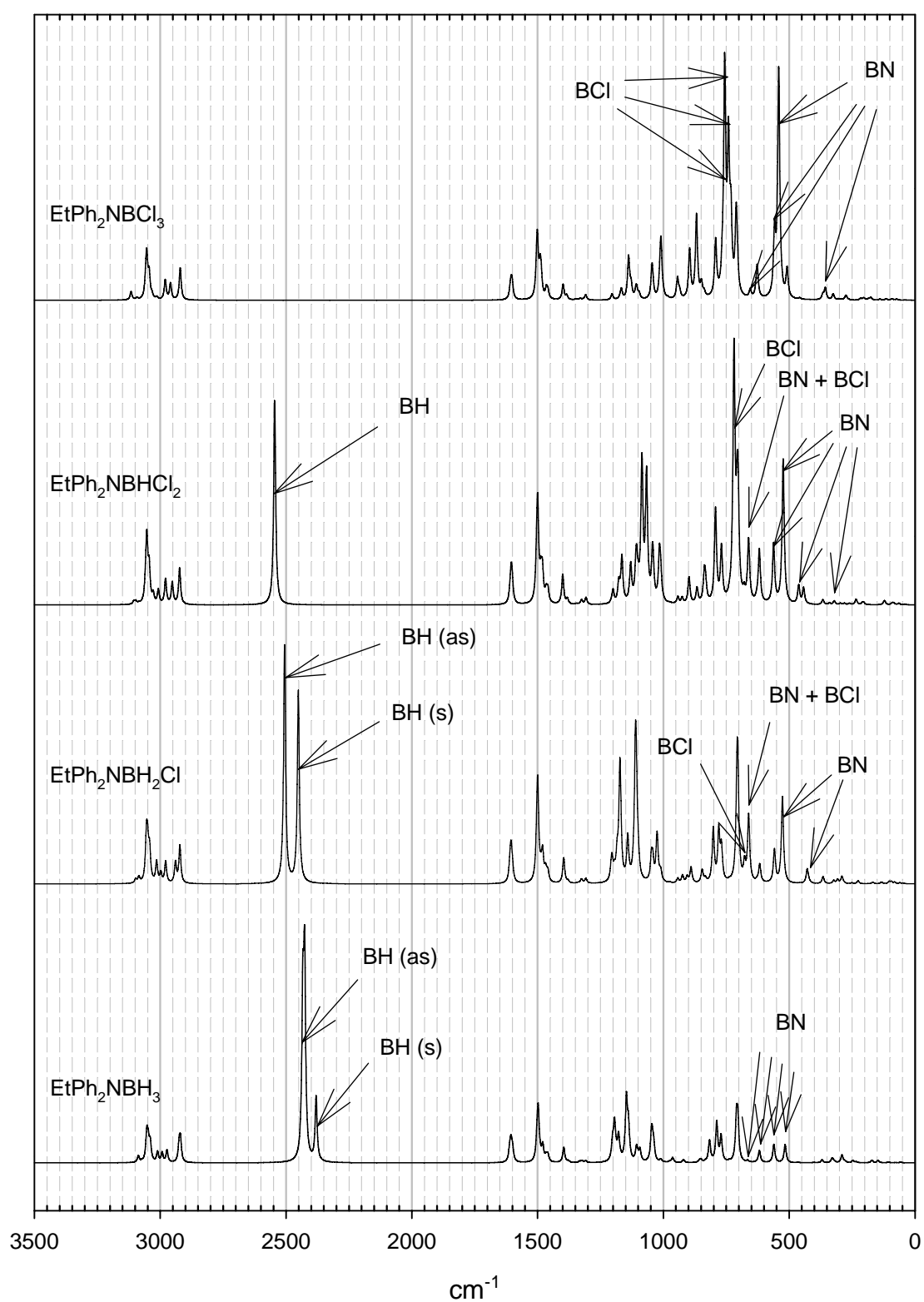


Abbildung 7.3: Berechnete IR-Spektren der Boranaddukte des N-Ethyldiphenylamins

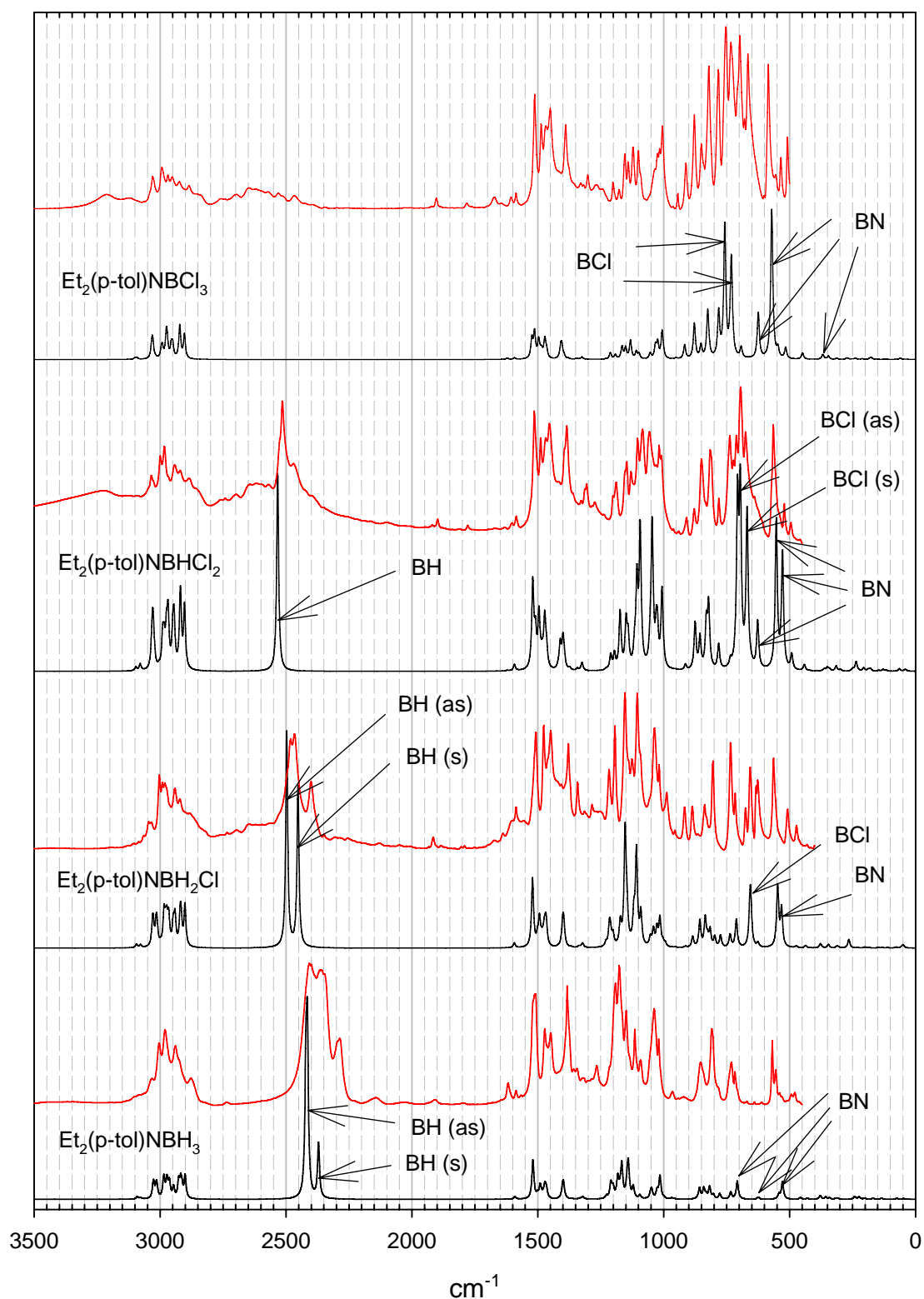


Abbildung 7.4: IR-Spektren der Boranaddukte des N,N-Diethyl-p-toluidins (rot: gemessen, schwarz: berechnet und skaliert)

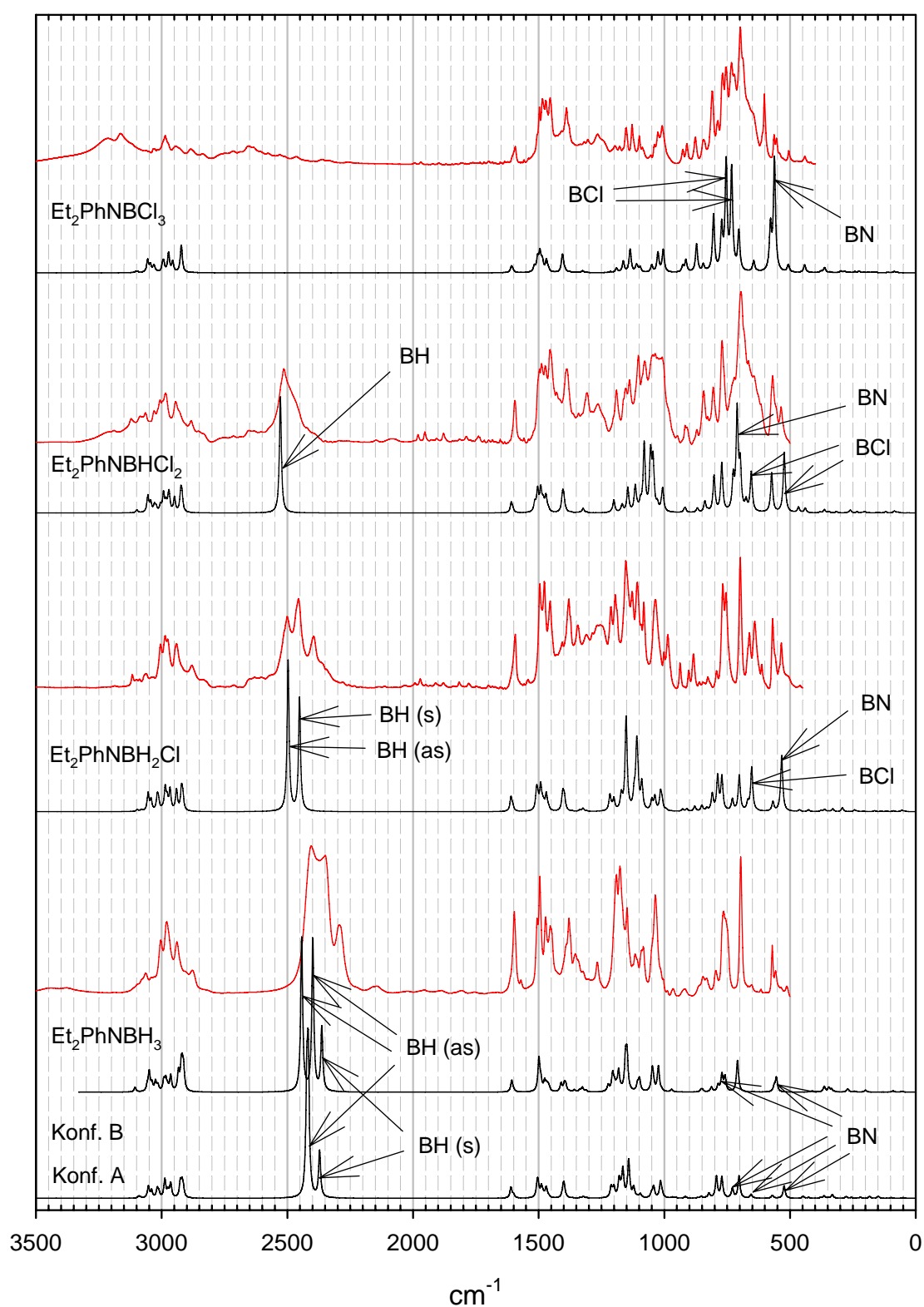


Abbildung 7.5: IR-Spektren der Boranaddukte des N,N-Diethylanilins (rot: gemessen, schwarz: berechnet und skaliert)

7.2.4 Berechnete Reaktionsgrößen

Aufgeführt sind die Reaktionsenergien bei 0 K (ΔE_{0K}) bzw. bei gegebener Temperatur (ΔE), die Standardreaktionsenthalpien (ΔH) sowie die freien Standardreaktionsenthalpien (ΔG).

Tabelle 7.23: G3MP2 Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von BCl_3 bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	69,4 ^{1,2}	84,7 ³	93,5 ⁴	247,6 ⁵
Et_3N	57,1	75,0	86,2	218,3
Et_2PhN	56,1	74,1	87,3	217,4
EtPh_2N	42,1	74,7	80,2	197,0
Ph_3N	-	68,7	78,6	-

Tabelle 7.24: DFT Reaktionsenergien für die Hydrodehalogenierung von BCl_3 bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne	52,6	72,2	84,4	209,2
Et_3N	29,1	51,3	69,0	149,3
Et_2PhN	27,0	49,7	68,4	145,1
EtPh_2N	18,6	49,7	58,6	127,0
Ph_3N	-	41,1	57,3	-

Tabelle 7.25: Freie Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von BCl_3 bei 298 K auf dem DFT Niveau (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	42,2 ^{1,2}	65,4 ³	81,4 ⁴	189,0 ⁵
Et_3N	18,7	41,9	60,5	121,1
Et_2PhN	16,6	40,2	60,6	117,4
EtPh_2N	8,4	40,5	49,8	98,6
Ph_3N	-	31,6	49,3	-

¹ $\Delta_R H = 59,5$ kJ/mol, $\Delta_R G = 50,7$ kJ/mol [22]

² $\Delta_R H = 62,7$ kJ/mol, $\Delta_R G = 52,5$ kJ/mol [155]

³ $\Delta_R H = 74,9$ kJ/mol, $\Delta_R G = 68,3$ kJ/mol [155]

⁴ $\Delta_R H = 95,2$ kJ/mol, $\Delta_R G = 92,2$ kJ/mol [155]

⁵ $\Delta_R H = 232,8$ kJ/mol, $\Delta_R G = 213,0$ kJ/mol [155]

Tabelle 7.26: DFT Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von BCl_3 bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	52,6 ^{1,2}	72,2 ³	84,4 ⁴	209,2 ⁵
Et_3N	29,1	51,3	69,0	149,3
Et_2PhN	27,0	49,7	68,4	145,1
EtPh_2N	18,6	49,7	58,6	127,0
Ph_3N	-	41,1	57,3	-

Tabelle 7.27: DFT Reaktionsenergien für die Hydrodehalogenierung von BCl_3 bei 323 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	52,3	72,0	84,3	208,5
Et_3N	28,6	50,9	68,7	148,1
Et_2PhN	26,6	49,3	68,1	144,0
EtPh_2N	18,2	49,4	58,3	125,9
Ph_3N	-	40,7	57,0	-

Tabelle 7.28: DFT Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von BCl_3 bei 323 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	52,3	72,0	84,3	208,5
Et_3N	28,6	50,9	68,7	148,1
Et_2PhN	26,6	49,3	68,1	144,0
EtPh_2N	18,2	49,4	58,3	125,9
Ph_3N	-	40,7	57,0	-

Tabelle 7.29: Freie Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von BCl_3 , berechnet mit DFT bei 323 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	43,2	64,9	79,3	187,3
Et_3N	17,7	41,1	59,9	118,8
Et_2PhN	15,8	39,4	60,0	115,1
EtPh_2N	7,6	39,7	49,0	96,3
Ph_3N	-	30,9	47,9	-

Tabelle 7.30: DFT Reaktionsenergien für die Hydrodehalogenierung von BCl_3 bei 348 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	51,9	71,7	84,2	207,8
Et_3N	28,1	50,5	68,4	147,1
Et_2PhN	26,2	48,9	67,8	142,9
EtPh_2N	17,7	49,0	58,0	124,7
Ph_3N	-	40,3	56,7	-

Tabelle 7.31: DFT Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von BCl_3 bei 348 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	51,9	71,7	84,2	207,8
Et_3N	28,1	50,5	68,4	147,1
Et_2PhN	26,2	48,9	67,8	142,9
EtPh_2N	17,7	49,0	58,0	124,7
Ph_3N	-	40,3	56,7	-

Tabelle 7.32: DFT Freie Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von BCl_3 bei 348 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	42,5	64,3	78,9	185,7
Et_3N	16,9	40,4	59,3	116,6
Et_2PhN	15,0	38,6	59,3	112,9
EtPh_2N	6,8	39,0	48,3	94,1
Ph_3N	-	30,1	47,2	-

Tabelle 7.33: DFT Reaktionsenergien für die Hydrodehalogenierung von BCl_3 bei 373 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	51,6	71,5	84,0	207,1
Et_3N	27,7	50,1	68,1	146,0
Et_2PhN	25,7	48,5	67,5	141,8
EtPh_2N	17,3	48,6	57,7	123,6
Ph_3N	-	14,9	81,3	-

Tabelle 7.34: DFT Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von BCl_3 bei 373 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	51,6	71,5	84,0	207,1
Et_3N	27,7	50,1	68,1	146,0
Et_2PhN	25,7	48,5	67,5	141,8
EtPh_2N	17,3	48,6	57,7	123,6
Ph_3N	-	14,3	82,0	-

Tabelle 7.35: DFT Freie Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von BCl_3 bei 373 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	41,8	63,8	78,5	184,1
Et_3N	16,1	39,7	58,6	114,4
Et_2PhN	14,2	37,9	58,7	110,8
EtPh_2N	6,0	38,3	47,7	91,9
Ph_3N	-	75,1	0,9	-

Tabelle 7.36: DFT Reaktionsenergien für die Hydrodehalogenierung von BBr_3 mit H_2 bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BBr}_3 \rightarrow \text{BHBr}_2$	$\text{BHBr}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Br}$	$\text{BH}_2\text{Br} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	37,1	56,7	72,9	166,7
Et_3N	2,8	33,1	63,2	99,2
Et_2PhN	0,6	31,3	61,8	93,6
EtPh_2N	-9,9	31,2	49,9	71,1
Ph_3N	-3,6	21,1	47,3	64,8

Tabelle 7.37: DFT Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von BBr_3 mit H_2 bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BBr}_3 \rightarrow \text{BHBr}_2$	$\text{BHBr}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Br}$	$\text{BH}_2\text{Br} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	37,1	56,7	72,9	166,7
Et_3N	2,8	33,1	63,2	99,1
Et_2PhN	0,6	31,3	61,8	93,6
EtPh_2N	-9,9	31,2	49,9	71,1
Ph_3N	-3,6	21,1	47,3	64,8

Tabelle 7.38: DFT Freie Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von BBr_3 mit H_2 bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BBr}_3 \rightarrow \text{BHBr}_2$	$\text{BHBr}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Br}$	$\text{BH}_2\text{Br} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	26,7	49,9	69,8	146,4
Et_3N	-7,6	23,9	54,4	70,7
Et_2PhN	-10,1	22,3	53,1	65,3
EtPh_2N	-20,2	22,0	40,7	42,5
Ph_3N	-12,9	12,1	38,0	37,1

Tabelle 7.39: DFT Reaktionsenergien für die Hydrodehalogenierung von BBr_3 mit H_2 bei 323 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BBr}_3 \rightarrow \text{BHBr}_2$	$\text{BHBr}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Br}$	$\text{BH}_2\text{Br} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	36,7	56,4	72,7	165,9
Et_3N	2,4	32,7	62,8	97,9
Et_2PhN	0,1	30,9	61,4	92,4
EtPh_2N	-10,4	30,7	49,5	69,8
Ph_3N	-4,2	20,7	46,9	63,5

Tabelle 7.40: DFT Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von BBr_3 mit H_2 bei 323 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BBr}_3 \rightarrow \text{BHBr}_2$	$\text{BHBr}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Br}$	$\text{BH}_2\text{Br} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	36,7	56,4	72,7	165,9
Et_3N	2,4	32,7	62,8	97,9
Et_2PhN	0,1	30,9	61,4	92,4
EtPh_2N	-10,4	30,7	49,5	69,8
Ph_3N	-4,2	20,7	46,9	63,5

Tabelle 7.41: DFT Freie Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von BBr_3 mit H_2 bei 323 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BBr}_3 \rightarrow \text{BHBr}_2$	$\text{BHBr}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Br}$	$\text{BH}_2\text{Br} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	25,9	49,3	67,7	142,8
Et_3N	-8,5	23,1	53,8	68,5
Et_2PhN	-11,0	21,6	52,3	62,9
EtPh_2N	-21,1	21,3	40,0	40,1
Ph_3N	-11,9	11,3	36,6	36,0

Tabelle 7.42: DFT Reaktionsenergien für die Hydrodehalogenierung von BBr_3 mit H_2 bei 348 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BBr}_3 \rightarrow \text{BHBr}_2$	$\text{BHBr}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Br}$	$\text{BH}_2\text{Br} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	36,4	56,1	72,6	165,0
Et_3N	1,9	32,3	62,5	96,7
Et_2PhN	-0,4	30,4	61,1	91,2
EtPh_2N	-10,9	30,3	49,2	68,6
Ph_3N	-4,7	20,3	46,6	62,2

Tabelle 7.43: DFT Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von BBr_3 mit H_2 bei 348 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BBr}_3 \rightarrow \text{BHBr}_2$	$\text{BHBr}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Br}$	$\text{BH}_2\text{Br} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	36,4	56,1	72,6	165,0
Et_3N	1,9	32,3	62,5	96,7
Et_2PhN	-0,4	30,4	61,1	91,2
EtPh_2N	-10,9	30,3	49,2	68,6
Ph_3N	-4,7	20,3	46,6	62,2

Tabelle 7.44: DFT Freie Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von BBr_3 mit H_2 bei 348 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BBr}_3 \rightarrow \text{BHBr}_2$	$\text{BHBr}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Br}$	$\text{BH}_2\text{Br} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	25,0	48,8	67,3	141,1
Et_3N	-9,3	22,4	53,2	66,3
Et_2PhN	-11,8	20,9	51,7	60,7
EtPh_2N	-21,9	20,5	39,2	37,9
Ph_3N	-12,5	10,6	35,9	34,0

Tabelle 7.45: DFT Reaktionsenergien für die Hydrodehalogenierung von BBr_3 mit H_2 bei 373 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BBr}_3 \rightarrow \text{BHBr}_2$	$\text{BHBr}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Br}$	$\text{BH}_2\text{Br} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	36,0	55,8	72,4	164,2
Et_3N	1,4	31,9	62,2	95,5
Et_2PhN	-0,8	30,0	60,8	90,0
EtPh_2N	-11,4	29,9	48,9	67,4
Ph_3N	-5,1	19,9	46,2	61,0

Tabelle 7.46: DFT Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von BBr_3 mit H_2 bei 373 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BBr}_3 \rightarrow \text{BHBr}_2$	$\text{BHBr}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Br}$	$\text{BH}_2\text{Br} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	36,0	55,8	72,4	164,2
Et_3N	1,4	31,9	62,2	95,5
Et_2PhN	-0,8	30,0	60,8	90,0
EtPh_2N	-11,4	29,9	48,9	67,4
Ph_3N	-5,1	19,9	46,2	61,0

Tabelle 7.47: DFT Freie Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von BBr_3 mit H_2 bei 373 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BBr}_3 \rightarrow \text{BHBr}_2$	$\text{BHBr}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Br}$	$\text{BH}_2\text{Br} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	24,2	48,3	66,9	139,4
Et_3N	-10,1	21,7	52,5	64,1
Et_2PhN	-12,6	20,2	51,0	58,6
EtPh_2N	-22,7	19,8	38,6	35,7
Ph_3N	-13,0	9,9	35,1	32,0

Tabelle 7.48: DFT Reaktionsenergien für die Hydrodehalogenierung von Iodid mit H_2 bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BI}_3 \rightarrow \text{BHI}_2$	$\text{BHI}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{I}$	$\text{BH}_2\text{I} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	16,4	36,0	55,2	107,6
Et_3N	-28,2	11,4	53,7	36,9
Et_2PhN	-30,5	9,6	52,1	31,2
EtPh_2N	-43,9	10,6	37,8	4,5
Ph_3N	-34,9	-0,9	34,3	-1,4

Tabelle 7.49: DFT Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von Iodid mit H_2 bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BI}_3 \rightarrow \text{BHI}_2$	$\text{BHI}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{I}$	$\text{BH}_2\text{I} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	16,4	36,0	55,2	107,6
Et_3N	-28,2	11,4	53,7	36,9
Et_2PhN	-30,5	9,6	52,1	31,2
EtPh_2N	-43,9	10,6	37,8	4,5
Ph_3N	-34,9	-0,9	34,3	-1,4

Tabelle 7.50: DFT Freie Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von Iodid mit H₂ bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	BI ₃ → BHI ₂	BHI ₂ → BH ₂ I	BH ₂ I → BH ₃	Summe
ohne Amin	6,2	29,3	52,2	87,7
Et ₃ N	-37,8	0,4	44,8	7,4
Et ₂ PhN	-39,9	-1,4	44,4	3,1
EtPh ₂ N	-54,9	2,0	28,3	-24,6
Ph ₃ N	-40,9	-12,8	25,6	-28,1

Tabelle 7.51: DFT Reaktionsenergien für die Hydrodehalogenierung von Iodid mit H₂ bei 373 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	BI ₃ → BHI ₂	BHI ₂ → BH ₂ I	BH ₂ I → BH ₃	Summe
ohne Amin	15,3	35,1	54,6	104,9
Et ₃ N	-29,7	10,2	52,6	33,1
Et ₂ PhN	-32,0	8,3	51,1	27,4
EtPh ₂ N	-45,5	9,4	36,7	0,6
Ph ₃ N	-36,5	-2,1	33,2	-5,5

Tabelle 7.52: DFT Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von Iodid mit H₂ bei 373 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	BI ₃ → BHI ₂	BHI ₂ → BH ₂ I	BH ₂ I → BH ₃	Summe
ohne Amin	15,3	35,1	54,6	104,9
Et ₃ N	-29,7	10,2	52,6	33,1
Et ₂ PhN	-32,0	8,3	51,1	27,4
EtPh ₂ N	-45,5	9,4	36,7	0,6
Ph ₃ N	-36,5	-2,1	33,2	-5,5

Tabelle 7.53: DFT Freie Reaktionsenthalpien für die Hydrodehalogenierung von Iodid mit H₂ bei 373 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	BI ₃ → BHI ₂	BHI ₂ → BH ₂ I	BH ₂ I → BH ₃	Summe
ohne Amin	3,7	27,8	49,3	80,8
Et ₃ N	-40,0	-2,2	42,9	0,7
Et ₂ PhN	-42,1	-4,0	42,6	-3,5
EtPh ₂ N	-57,4	-0,1	26,0	-31,5
Ph ₃ N	-39,6	-15,6	22,8	-32,4

Tabelle 7.54: Fiktive DFT Bildungsenergien der Addukte aus dem monomeren Boran und dem Amin nach der Gleichung $\text{BX}_3 + \text{Amin} \longrightarrow \text{Amin-BX}_3$. (Angaben in kJ/mol)

Amin	X = Cl						X = Br						X = I					
	E _{0K}	ΔE	ΔH	ΔG	ΔE _{0K}	ΔE	ΔH	ΔG	ΔE _{0K}	ΔE	ΔH	ΔG	ΔE _{0K}	ΔE	ΔH	ΔG		
Et ₃ NBX ₃	-41,6	-41,2	-43,7	15,0	-34,7	-33,6	-36,1	22,8	-31,5	-30,4	-32,9	27,4						
Et ₃ NBHX ₂	-64,5	-64,8	-67,2	-8,4	-68,2	-67,9	-70,4	-11,5	-75,0	-75,0	-77,5	-16,6						
Et ₃ NBH ₂ X	-83,8	-85,7	-88,2	-31,9	-89,8	-91,4	-93,9	-37,5	-98,1	-99,6	-102,1	-45,5						
Et ₃ NBH ₃	-97,0	-101,1	-103,6	-52,9	-97,0	-101,1	-103,6	-52,9	-97,0	-101,1	-103,6	-52,9						
Et ₂ PhNBX ₃	-7,6	-6,5	-9,0	50,3	0,6	2,4	-0,1	59,7	3,8	5,7	3,2	63,2						
Et ₂ PhNBHX ₂	-32,2	-32,1	-34,6	24,7	-34,9	-34,2	-36,6	22,9	-41,9	-41,2	-43,6	17,1						
Et ₂ PhNBH ₂ X	-53,1	-54,6	-57,1	-0,6	-58,1	-59,5	-62,0	-4,6	-66,6	-67,6	-70,1	-13,6						
Et ₂ PhNBH ₃	-66,8	-70,7	-73,2	-21,3	-66,8	-70,7	-73,2	-21,3	-66,8	-70,7	-73,2	-21,3						
EtPh ₂ NBX ₃	35,5	36,9	34,4	95,0	48,0	50,3	47,8	108,5	55,4	57,8	55,3	116,9						
EtPh ₂ NBHX ₂	2,7	2,9	0,5	61,2	2,3	3,2	0,7	61,5	-3,7	-2,5	-5,0	55,9						
EtPh ₂ NBH ₂ X	-18,1	-19,5	-22,0	36,3	-21,3	-22,3	-24,8	33,7	-26,9	-27,9	-30,3	28,5						
EtPh ₂ NBH ₃	-41,4	-45,3	-47,8	4,6	-41,4	-45,3	-47,8	4,6	-41,4	-45,3	-47,8	4,6						
Ph ₃ NBX ₃	-	-	-	-	89,9	93,3	90,8	148,7	96,5	100,5	98,0	155,2						
Ph ₃ NBHX ₂	48,5	49,6	47,2	105,5	50,9	52,6	50,1	109,1	47,6	49,2	46,7	108,2						
Ph ₃ NBH ₂ X	19,4	18,6	16,1	71,7	17,6	17,0	14,6	71,3	12,7	12,4	9,9	66,1						
Ph ₃ NBH ₃	-4,7	-8,5	-11,0	39,5	-4,7	-8,5	-11,0	39,5	-4,7	-8,5	-11,0	39,5						

Tabelle 7.55: DFT Reaktionsenergien der Verdrängungsreaktion von am Amin (A) gebundenem Boran (B_1) mit freiem Boran (B_2) nach $AB_1 + B_2 \longrightarrow AB_2 + B_1$. (Angaben in kJ/mol)

AB_1	$B_2 = BCl_3$				$B_2 = BHCl_2$				$B_2 = BH_2Cl$			
	$\Delta_R E_{0K}$	$\Delta_R E$	$\Delta_R H$	$\Delta_R G$	$\Delta_R E_{0K}$	$\Delta_R E$	$\Delta_R H$	$\Delta_R G$	$\Delta_R E_{0K}$	$\Delta_R E$	$\Delta_R H$	$\Delta_R G$
Et_3NBCl_3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Et_3NBHCl_2	22,8	23,5	23,5	23,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Et_3NBH_2Cl	42,2	44,5	44,5	47,0	19,3	20,9	20,9	23,5	-	-	-	-
Et_3NBH_3	55,3	59,9	59,9	67,9	32,5	36,4	36,4	44,4	13,2	15,4	15,4	20,9
$Et_2PhNBCl_3$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$Et_2PhNBHCl_2$	24,6	25,6	25,6	25,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Et_2PhNBH_2Cl	45,4	48,1	48,1	50,8	20,9	22,5	22,5	25,3	-	-	-	-
Et_2PhNBH_3	59,2	64,1	64,1	71,6	34,6	38,6	38,6	46,1	13,7	16,1	16,1	20,8
$EtPh_2NBCl_3$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$EtPh_2NBHCl_2$	32,8	34,0	34,0	33,7	-	-	-	-	-	-	-	-
$EtPh_2NBH_2Cl$	53,6	56,4	56,4	58,7	20,7	22,5	22,5	25,0	-	-	-	-
$EtPh_2NBH_3$	76,9	82,2	82,2	90,3	44,0	48,3	48,3	56,6	23,3	25,8	25,8	31,6
Ph_3NBCl_3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ph_3NBHCl_2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ph_3NBH_2Cl	-	-	-	-	29,1	31,1	31,1	33,8	-	-	-	-
Ph_3NBH_3	-	-	-	-	53,3	58,2	58,2	66,1	24,2	27,1	27,1	32,2

Tabelle 7.56: DFT Reaktionsenergien der Verdrängungsreaktion von am Amin (A) gebundenem Boran (B₁) mit freiem Boran (B₂) nach $AB_1 + B_2 \longrightarrow AB_2 + B_1$ für X = Br. (Angaben in kJ/mol)

AB ₁	B ₂ = BBr ₃				B ₂ = BHBr ₂				B ₂ = BH ₂ Br			
	$\Delta_R E_{0K}$	$\Delta_R E$	$\Delta_R H$	$\Delta_R G$	$\Delta_R E_{0K}$	$\Delta_R E$	$\Delta_R H$	$\Delta_R G$	$\Delta_R E_{0K}$	$\Delta_R E$	$\Delta_R H$	$\Delta_R G$
Et ₃ NBBBr ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Et ₃ NBHBBr ₂	33,5	34,3	34,3	34,3	-	-	-	-	-	-	-	-
Et ₃ NBH ₂ Br	55,1	57,8	57,8	60,3	21,6	23,5	23,5	26,0	-	-	-	-
Et ₃ NBH ₃	62,2	67,5	67,5	75,7	28,8	33,2	33,2	41,3	7,2	9,7	9,7	15,4
Et ₂ PhNBBBr ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Et ₂ PhNBHBBr ₂	35,6	36,5	36,5	36,8	-	-	-	-	-	-	-	-
Et ₂ PhNBH ₂ Br	58,8	61,9	61,9	64,4	23,2	25,4	25,4	27,6	-	-	-	-
Et ₂ PhNBH ₃	67,4	73,2	73,1	81,1	31,9	36,5	36,5	44,3	8,7	11,2	11,2	16,7
EtPh ₂ NBBBr ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
EtPh ₂ NBHBBr ₂	45,7	47,1	47,1	47,0	-	-	-	-	-	-	-	-
EtPh ₂ NBH ₂ Br	69,3	72,6	72,6	74,8	23,5	25,5	25,5	27,9	-	-	-	-
EtPh ₂ NBH ₃	89,4	95,6	95,6	103,9	43,6	48,5	48,5	56,9	20,1	23,0	23,0	29,0
Ph ₃ NBBBr ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ph ₃ NBHBBr ₂	39,0	40,7	40,7	39,7	-	-	-	-	-	-	-	-
Ph ₃ NBH ₂ Br	72,3	76,3	76,3	77,5	33,4	35,5	35,5	37,8	-	-	-	-
Ph ₃ NBH ₃	94,6	101,9	101,9	109,2	55,6	61,1	61,1	69,6	22,3	25,6	25,6	31,8

Tabelle 7.57: DFT Reaktionsenergien der Verdrängungsreaktion von am Amin (A) gebundenem Boran (B_1) mit freiem Boran (B_2) nach $AB_1 + B_2 \longrightarrow AB_2 + B_1$ für $X = I$. (Angaben in kJ/mol)

AB_1	$B_2 = BI_3$				$B_2 = BHI_2$				$B_2 = BH_2I$			
	$\Delta_R E_{0K}$	$\Delta_R E$	$\Delta_R H$	$\Delta_R G$	$\Delta_R E_{0K}$	$\Delta_R E$	$\Delta_R H$	$\Delta_R G$	$\Delta_R E_{0K}$	$\Delta_R E$	$\Delta_R H$	$\Delta_R G$
Et_3NBI_3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Et_3NBHI_2	43,5	44,6	44,6	43,9	-	-	-	-	-	-	-	-
Et_3NBH_2I	66,6	69,2	69,2	72,9	23,1	24,6	24,6	28,9	-	-	-	-
Et_3NBH_3	65,5	70,7	70,7	80,3	21,9	26,1	26,1	36,3	-1,1	1,6	1,6	7,4
Et_2PhNBI_3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$Et_2PhNBHI_2$	45,7	46,9	46,9	46,1	-	-	-	-	-	-	-	-
Et_2PhNBH_2I	70,4	73,3	73,3	76,9	24,7	26,4	26,4	30,7	-	-	-	-
Et_2PhNBH_3	70,6	76,4	76,4	84,6	24,9	29,5	29,5	38,5	0,2	3,1	3,1	7,7
$EtPh_2NBI_3$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
$EtPh_2NBHI_2$	59,0	60,3	60,3	61,0	-	-	-	-	-	-	-	-
$EtPh_2NBH_2I$	82,2	85,7	85,6	88,4	23,2	25,3	25,3	27,4	-	-	-	-
$EtPh_2NBH_3$	96,7	103,1	103,1	112,3	37,7	42,8	42,8	51,3	14,5	17,5	17,5	23,9
Ph_3NBI_3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ph_3NBHI_2	49,0	51,3	51,3	47,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Ph_3NBH_2I	83,9	88,1	88,1	89,1	34,9	36,8	36,8	42,1	-	-	-	-
Ph_3NBH_3	101,3	109,0	109,0	115,7	52,3	57,7	57,7	68,7	17,4	20,9	20,9	26,6

Tabelle 7.58: DFT Energien für die Dissoziation von Chlorid und Hydrid (Angaben in kJ/mol)

	Addukt \longrightarrow Addukt ⁺ + Cl ⁻					Addukt \longrightarrow Addukt ⁺ + H ⁻				
	$\Delta_R E(0K)$	$\Delta_R E$	$\Delta_R H$	$\Delta_R G$	$\Delta_R E(0K)$	$\Delta_R E$	$\Delta_R H$	$\Delta_R G$		
BCl ₃	829,0	830,5	832,4	798,9						
BHCl ₂	866,9	868,7	870,6	840,5	1067,5	1070,7	1073,2	1046,4		
BH ₂ Cl	942,2	946,0	948,0	934,0	1086,6	1089,3	1091,7	1064,8		
BH ₃					1150,7	1154,4	1156,9	1142,3		
Et ₃ NBCl ₃	540,1	540,9	542,9	503,7						
Et ₃ NBHCl ₂	555,5	556,7	558,6	519,9	801,4	804,6	807,1	774,7		
Et ₃ NBH ₂ Cl	566,6	568,5	570,4	532,6	794,6	798,2	800,7	767,8		
Et ₃ NBH ₃					788,3	792,3	794,8	761,8		
Et ₂ PhNBCl ₃	518,8	519,4	521,3	482,4						
Et ₂ PhNBHCl ₂	532,1	533,2	535,1	496,6	781,9	785,1	787,6	755,5		
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	541,5	542,6	544,5	508,2	772,7	776,3	778,8	746,2		
Et ₂ PhNBH ₃					763,8	767,0	769,5	737,3		
EtPh ₂ NBCl ₃	531,0	531,2	533,2	494,3						
EtPh ₂ NBHCl ₂	531,0	531,7	533,7	495,8	802,3	805,4	807,9	775,6		
EtPh ₂ NBH ₂ Cl	522,5	523,3	525,2	488,2	771,5	774,8	777,3	745,1		
EtPh ₂ NBH ₃					754,3	757,5	759,9	728,1		
Ph ₃ NBCl ₃										
Ph ₃ NBHCl ₂	514,5	514,6	516,5	480,9						
Ph ₃ NBH ₂ Cl	513,5	513,8	515,7	480,7	763,3	766,2	768,7	739,0		
Ph ₃ NBH ₃					746,2	749,3	751,8	721,2		

Tabelle 7.59: $\Delta_{\text{RE}_{0\text{K}}}(\text{G3MP2})$ für die BX-Hydrierung ($\text{X}=\text{Cl}$) mit Et_3SiH (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	-47,2	-32,9	-25,0	-105,1
Et_3N	-58,8	-41,2	-30,1	-130,2
Et_2PhN	-59,7	-41,9	-29,1	-130,6
EtPh_2N	-73,9	-41,2	-35,9	-151,0
Ph_3N	-	-47,2	-37,4	-

Tabelle 7.60: $\Delta_{\text{RE}}(\text{G3MP2})$ für die BX-Hydrierung ($\text{X}=\text{Cl}$) mit Et_3SiH bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	-46,6	-31,3	-22,5	-100,3
Et_3N	-58,9	-41,0	-29,8	-129,7
Et_2PhN	-59,9	-41,9	-28,7	-130,5
EtPh_2N	-73,9	-41,3	-35,8	-151,0
Ph_3N	-	-47,3	-37,4	-

Tabelle 7.61: $\Delta_{\text{RH}}(\text{G3MP2})$ für die BX-Hydrierung ($\text{X}=\text{Cl}$) mit Et_3SiH bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	-46,6	-31,3	-22,5	-100,3
Et_3N	-58,9	-41,0	-29,8	-129,7
Et_2PhN	-59,9	-41,9	-28,7	-130,5
EtPh_2N	-73,9	-41,3	-35,8	-151,0
Ph_3N	-	-47,3	-37,4	-

Tabelle 7.62: $\Delta_{\text{RG}}(\text{G3MP2})$ für die BX-Hydrierung ($\text{X}=\text{Cl}$) mit Et_3SiH bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	-47,1	-28,2	-15,7	-91,1
Et_3N	-59,2	-41,3	-28,4	-128,9
Et_2PhN	-60,7	-41,5	-26,8	-129,1
EtPh_2N	-74,7	-40,4	-34,8	-149,9
Ph_3N	-	-47,0	-36,6	-

Tabelle 7.63: $\Delta_R E_{0K}(\text{DFT})$ für die BX-Hydrierung ($X=\text{Cl}$) mit Et_3SiH (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	-34,6	-15,9	-4,7	-55,2
Et_3N	-57,4	-35,3	-17,8	-110,5
Et_2PhN	-59,2	-36,8	-18,4	-114,4
EtPh_2N	-67,4	-36,7	-27,9	-132,0
Ph_3N	-	-45,0	-28,8	-

Tabelle 7.64: $\Delta_R E(\text{DFT})$ für die BX-Hydrierung ($X=\text{Cl}$) mit Et_3SiH bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	-34,1	-14,5	-2,2	-50,8
Et_3N	-57,6	-35,4	-17,7	-110,7
Et_2PhN	-59,6	-37,0	-18,3	-114,9
EtPh_2N	-68,0	-36,9	-28,0	-133,0
Ph_3N	-	-45,5	-29,4	-

Tabelle 7.65: $\Delta_R H(\text{DFT})$ für die BX-Hydrierung ($X=\text{Cl}$) mit Et_3SiH bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	-34,1	-14,5	-2,2	-50,8
Et_3N	-57,6	-35,4	-17,7	-110,7
Et_2PhN	-59,6	-37,0	-18,3	-114,9
EtPh_2N	-68,0	-36,9	-28,0	-133,0
Ph_3N	-	-45,5	-29,3	-

Tabelle 7.66: $\Delta_R G(\text{DFT})$ für die BX-Hydrierung ($X=\text{Cl}$) mit Et_3SiH bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	-34,3	-11,0	4,9	-40,4
Et_3N	-57,7	-34,6	-16,0	-108,3
Et_2PhN	-59,8	-36,3	-15,9	-112,0
EtPh_2N	-68,0	-36,0	-26,7	-130,7
Ph_3N	-	-44,9	-27,3	-

Tabelle 7.67: $\Delta_{\text{RE}_{0\text{K}}}(\text{DFT})$ für die BX-Hydrierung ($\text{X}=\text{Br}$) mit Et_3SiH (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BBr}_3 \rightarrow \text{BHBr}_2$	$\text{BHBr}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Br}$	$\text{BH}_2\text{Br} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	-45,6	-27,3	-12,5	-85,4
Et_3N	-79,1	-48,9	-19,7	-147,7
Et_2PhN	-81,1	-50,5	-21,2	-152,9
EtPh_2N	-91,3	-50,9	-32,6	-174,8
Ph_3N	-84,5	-60,7	-34,8	-180,0

Tabelle 7.68: $\Delta_{\text{RE}}(\text{DFT})$ für die BX-Hydrierung ($\text{X}=\text{Br}$) mit Et_3SiH bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BBr}_3 \rightarrow \text{BHBr}_2$	$\text{BHBr}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Br}$	$\text{BH}_2\text{Br} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	-45,4	-25,9	-9,6	-80,9
Et_3N	-79,7	-49,4	-19,4	-148,5
Et_2PhN	-82,0	-51,3	-20,8	-154,0
EtPh_2N	-92,5	-51,4	-32,7	-176,5
Ph_3N	-86,2	-61,4	-35,2	-182,8

Tabelle 7.69: $\Delta_{\text{RH}}(\text{DFT})$ für die BX-Hydrierung ($\text{X}=\text{Br}$) mit Et_3SiH bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BBr}_3 \rightarrow \text{BHBr}_2$	$\text{BHBr}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Br}$	$\text{BH}_2\text{Br} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	-45,4	-25,9	-9,6	-80,9
Et_3N	-79,7	-49,4	-19,4	-148,5
Et_2PhN	-82,0	-51,3	-20,8	-154,0
EtPh_2N	-92,5	-51,4	-32,7	-176,5
Ph_3N	-86,2	-61,4	-35,2	-182,8

Tabelle 7.70: $\Delta_{\text{RG}}(\text{DFT})$ für die BX-Hydrierung ($\text{X}=\text{Br}$) mit Et_3SiH bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BBr}_3 \rightarrow \text{BHBr}_2$	$\text{BHBr}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Br}$	$\text{BH}_2\text{Br} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	-45,4	-22,2	-2,3	-69,9
Et_3N	-79,7	-48,2	-17,7	-145,6
Et_2PhN	-82,2	-49,8	-19,0	-151,0
EtPh_2N	-92,3	-50,1	-31,4	-173,8
Ph_3N	-85,0	-60,0	-34,1	-179,1

Tabelle 7.71: $\Delta_R E_{0K}$ (DFT) für die BX-Hydrierung (X=I) mit Et_3SiH (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BI}_3 \rightarrow \text{BHI}_2$	$\text{BHI}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{I}$	$\text{BH}_2\text{I} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	-45,7	-27,5	-9,9	-83,1
Et_3N	-89,2	-50,6	-8,8	-148,6
Et_2PhN	-91,3	-52,2	-10,1	-153,7
EtPh_2N	-104,7	-50,7	-24,4	-179,8
Ph_3N	-94,6	-62,4	-27,3	-184,4

Tabelle 7.72: $\Delta_R E$ (DFT) für die BX-Hydrierung (X=I) mit Et_3SiH bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BI}_3 \rightarrow \text{BHI}_2$	$\text{BHI}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{I}$	$\text{BH}_2\text{I} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	-45,4	-25,8	-6,6	-77,9
Et_3N	-90,0	-50,4	-8,1	-148,6
Et_2PhN	-92,3	-52,2	-9,7	-154,3
EtPh_2N	-105,7	-51,2	-24,1	-181,0
Ph_3N	-96,7	-62,7	-27,5	-186,9

Tabelle 7.73: $\Delta_R H$ (DFT) für die BX-Hydrierung (X=I) mit Et_3SiH bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BI}_3 \rightarrow \text{BHI}_2$	$\text{BHI}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{I}$	$\text{BH}_2\text{I} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	-45,4	-25,8	-6,6	-77,9
Et_3N	-90,0	-50,4	-8,1	-148,6
Et_2PhN	-92,3	-52,2	-9,7	-154,3
EtPh_2N	-105,7	-51,2	-24,1	-181,0
Ph_3N	-96,7	-62,7	-27,5	-186,9

Tabelle 7.74: $\Delta_R G$ (DFT) für die BX-Hydrierung (X=I) mit Et_3SiH bei 298 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BI}_3 \rightarrow \text{BHI}_2$	$\text{BHI}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{I}$	$\text{BH}_2\text{I} \rightarrow \text{BH}_3$	Summe
ohne Amin	-47,0	-23,8	-1,0	-71,9
Et_3N	-90,9	-52,8	-8,4	-152,1
Et_2PhN	-93,1	-54,6	-8,7	-156,4
EtPh_2N	-108,0	-51,2	-24,9	-184,2
Ph_3N	-94,0	-66,0	-27,6	-187,6

Tabelle 7.75: DFT Aktivierungsenergien für die Hydrodehalogenierung von BCl_3 bei 323 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$
ohne Amin	168,4	149,4	118,7
Et_3N	216,7	207,7	205,6
Et_2PhN	215,2	209,6	201,8
EtPh_2N	202,3	209,5	210,9
Ph_3N	-	221,6	214,0

Tabelle 7.76: DFT Aktivierungsenergien für die Hydrodehalogenierung von BCl_3 bei 348 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$
ohne Amin	168,2	149,1	118,5
Et_3N	216,6	207,8	205,7
Et_2PhN	215,1	209,7	202,0
EtPh_2N	202,2	209,6	211,1
Ph_3N	-	221,6	214,1

Tabelle 7.77: DFT Aktivierungsenergien für die Hydrodehalogenierung von BCl_3 bei 373 K (Angaben in kJ/mol)

Amin	$\text{BCl}_3 \rightarrow \text{BHCl}_2$	$\text{BHCl}_2 \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}$	$\text{BH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{BH}_3$
ohne Amin	167,9	148,9	118,2
Et_3N	216,6	207,9	205,9
Et_2N	215,1	209,7	202,2
EtPh_2N	202,2	209,8	211,3
Ph_3N		221,7	239,3

7.2.5 Isotrope Abschirmungen

Tabelle 7.78: Isotrope Abschirmung der Referenzmoleküle

Spezies		B3LYP/6-311				B3LYP/6-31			
		G	++G**	++G	G**	G	++G**	++G	G**
TMS	H	32,860	31,967	32,805	31,999	32,918	31,731	32,802	31,798
	C	190,442	184,002	190,345	184,359	195,775	193,114	196,953	192,291
Benzol	H	25,554	24,337	25,457	24,487	25,553	24,201	25,357	24,401
	C	56,262	49,670	55,327	50,641	72,314	69,392	72,106	69,802
$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	B	100,869	101,619	99,500	102,039	109,895	107,799	107,953	108,728

Tabelle 7.79: Absolute ^1H -Abschirmungen der Addukte

Spezies	Atom	B3LYP/6-311				B3LYP/6-31			
		G	++G**	++G	G**	G	++G**	++G	G**
Et ₃ N	H (CH ₃)	31,694	30,910	31,655	30,952	31,699	30,679	31,582	30,781
	H (CH ₂)	30,549	29,738	30,522	29,779	30,514	29,499	30,472	29,495
Et ₃ NBCl ₃	H (CH ₃)	31,624	30,702	31,492	30,803	31,573	30,535	31,508	30,567
	H (CH ₂)	29,880	28,780	29,690	28,928	29,766	28,601	29,680	28,633
Et ₃ NBHCl ₂	H (CH ₃)	31,627	30,773	31,565	30,817	31,614	30,571	31,543	30,607
	H (CH ₂)	29,945	28,937	29,844	29,021	29,970	28,759	29,832	28,779
Et ₃ NBH ₂ Cl	H (BH)	28,614	27,901	28,435	27,960	28,610	27,823	28,372	27,980
	H (CH ₃)	31,670	30,828	31,622	30,859	31,674	30,610	31,576	30,664
Et ₃ NBH ₃	H (CH ₂)	29,958	29,032	29,907	29,087	29,916	28,837	29,883	28,832
	H (BH)	29,355	28,753	29,219	28,804	29,403	28,626	29,169	28,797
Et ₂ PhN	H (CH ₃)	31,621	30,790	31,571	30,830	31,622	30,571	31,534	30,624
	H (CH ₂)	30,080	29,205	30,021	29,261	30,018	28,976	29,975	28,975
Et ₂ PhNBCl ₃	H (BH)	30,364	29,977	30,347	29,999	30,375	29,779	30,304	29,858
	H (CH ₃)	31,704	30,893	31,640	30,945	31,727	30,673	31,625	30,756
Et ₂ PhNBHCl ₂	H (CH ₂)	29,524	28,614	29,453	28,682	29,545	28,386	29,407	28,496
	H (o)	26,210	24,976	26,103	25,073	26,168	24,772	25,975	24,976
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (m)	25,723	24,599	25,635	24,660	25,757	24,356	25,512	24,587
	H (p)	26,200	25,088	26,132	25,157	26,213	24,826	25,978	25,048
Et ₂ PhNBH ₃	H (CH ₃)	31,582	30,616	31,501	30,724	31,557	30,430	31,450	30,514
	H (CH ₂)	29,198	27,959	28,917	28,162	29,101	27,765	28,897	27,892
Et ₂ PhNBHCl ₂	H (o)	25,665	24,317	25,429	24,495	25,524	24,146	25,376	24,282
	H (m)	25,549	24,461	25,460	24,502	25,527	24,223	25,362	24,378
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (p)	25,536	24,498	25,514	24,518	25,535	24,261	25,397	24,408
	H (CH ₃)	31,722	30,813	31,665	30,864	31,736	30,616	31,609	30,701
Et ₂ PhNBH ₃	H (CH ₂)	29,378	28,273	29,228	28,391	29,349	28,100	29,205	28,176
	H (o)	25,668	24,393	25,504	24,491	25,522	24,163	25,380	24,273
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (m)	25,494	24,411	25,458	24,437	25,486	24,148	25,314	24,326
	H (p)	25,516	24,458	25,471	24,483	25,527	24,218	25,351	24,381
Et ₂ PhNBH ₃	H (BH)	28,258	27,529	28,095	27,594	28,343	27,434	27,979	27,689
	H (CH ₃)	31,782	30,916	31,713	30,955	31,787	30,708	31,683	30,768
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (CH ₂)	29,552	28,556	29,480	28,632	29,504	28,377	29,470	28,389
	H (o)	25,633	24,376	25,479	24,451	25,552	24,178	25,410	24,303
Et ₂ PhNBH ₃	H (m)	25,498	24,393	25,418	24,439	25,504	24,134	25,283	24,339
	H (p)	25,585	24,520	25,523	24,546	25,594	24,266	25,383	24,443
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (BH)	29,094	28,475	28,948	28,522	29,172	28,381	28,953	28,548
	H (CH ₃)	31,733	30,872	31,667	30,920	31,727	30,683	31,652	30,719
Et ₂ PhNBH ₃	H (CH ₂)	29,517	28,595	29,465	28,657	29,453	28,392	29,427	28,385
	H (o)	25,580	24,325	25,464	24,414	25,480	24,089	25,332	24,239
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (m)	25,546	24,425	25,483	24,482	25,549	24,165	25,351	24,379
	H (p)	25,664	24,578	25,519	24,618	25,674	24,266	25,379	24,515
Et ₂ PhNBH ₃	H (BH)	29,945	29,541	29,911	29,587	29,946	29,336	29,855	29,458
	H (CH ₂)	31,586	30,748	31,488	30,847	31,609	30,551	31,470	30,673
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (CH ₂)	29,041	28,017	28,892	28,178	29,057	27,799	28,819	28,029
	H (o)	25,955	24,753	25,784	24,886	25,905	24,525	25,662	24,766
Et ₂ PhNBH ₃	H (m)	25,659	24,555	25,561	24,746	25,678	24,321	25,461	24,665
	H (p)	25,999	24,912	25,868	24,958	26,013	24,628	25,718	24,865
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (CH ₃)	31,719	30,768	31,640	30,863	31,682	30,568	31,580	30,645
	H (CH ₂)	28,802	27,647	28,661	27,796	28,727	27,503	28,629	27,580
Et ₂ PhNBH ₃	H (o)	25,592	24,216	25,334	24,380	25,446	24,015	25,269	24,175
	H (m)	25,609	24,533	25,561	24,560	25,591	24,288	25,429	24,446
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (p)	25,562	24,526	25,552	24,526	25,558	24,280	25,399	24,429
	H (CH ₃)	31,930	31,034	31,906	31,086	31,938	30,847	31,824	30,922
Et ₂ PhNBH ₃	H (CH ₂)	28,975	27,887	28,781	28,024	28,966	27,745	28,786	27,833
	H (o)	25,614	24,297	25,415	24,462	25,512	24,069	25,305	24,271
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (m)	25,562	24,476	25,480	24,510	25,559	24,219	25,365	24,404
	H (p)	25,531	24,488	25,492	24,496	25,533	24,218	25,354	24,396
Et ₂ PhNBH ₃	H (BH)	27,547	26,787	27,404	26,847	27,597	26,720	27,290	26,940
	H (CH ₃)	31,881	30,994	31,838	31,045	31,893	30,798	31,766	30,885
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (CH ₂)	29,207	28,157	29,025	28,320	29,216	27,978	28,984	28,143
	H (o)	25,607	24,313	25,407	24,480	25,495	24,090	25,310	24,280
Et ₂ PhNBH ₃	H (m)	25,546	24,434	25,479	24,493	25,110	24,193	25,357	24,389
	H (p)	25,557	24,451	25,482	24,519	25,563	24,208	25,339	24,422
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (BH)	28,797	28,147	28,680	28,232	28,905	28,087	28,654	28,299
	H (CH ₃)	31,772	30,896	31,720	30,938	31,734	30,665	31,616	30,742
Et ₂ PhNBH ₃	H (CH ₂)	29,181	28,266	29,126	28,343	29,154	28,077	29,078	28,115
	H (o)	25,531	24,310	25,433	24,412	25,441	24,062	25,289	24,240
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (m)	25,595	24,478	25,515	24,541	25,594	24,235	25,399	24,433
	H (p)	25,649	24,573	25,550	24,608	25,649	24,318	25,424	24,504
Et ₂ PhNBH ₃	H (BH)	28,797	29,245	26,649	29,271	29,699	29,078	29,611	29,191
	H (o)	25,836	24,628	25,666	24,804	25,828	24,432	25,546	24,709
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (m)	25,664	24,579	25,575	24,639	25,677	24,302	25,503	24,542
	H (p)	25,939	24,873	25,825	24,909	25,942	24,637	25,726	24,816
Et ₂ PhNBH ₃	H (o)	25,639	24,284	25,441	24,440	25,523	24,066	25,365	24,248
	H (m)	25,582	23,972	25,496	24,532	25,576	24,232	25,369	24,428
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (p)	25,522	24,423	25,390	24,493	25,540	24,158	25,236	24,411
	H (BH)	27,142	26,312	26,945	26,412	27,194	26,330	26,949	26,556
Et ₂ PhNBH ₃	H (o)	25,611	24,356	25,430	24,473	25,527	24,137	25,361	24,293
	H (m)	25,576	24,474	25,474	24,537	25,577	24,248	25,372	24,429
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (p)	25,550	24,461	25,455	24,468	25,564	24,200	25,287	24,431
	H (BH)	27,980	27,314	27,819	27,374	28,086	27,241	27,836	27,478
Et ₂ PhNBH ₃	H (o)	25,550	24,327	25,401	24,448	25,472	24,117	25,327	24,329
	H (m)	25,606	24,510	25,506	24,571	25,606	24,269	25,315	24,457
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (p)	25,603	24,534	25,541	24,575	25,667	24,283	25,381	24,475
	H (BH)	28,732	28,216	28,562	28,260	28,774	27,934	28,471	28,258

Tabelle 7.80: ^1H -Verschiebung der Addukte

Spezies	Atom	B3LYP/6-311				B3LYP/6-31				Exp. Wert
		G	++G**	++G	G**	G	++G**	++G	G**	
Et ₃ N	H (CH ₃)	1,17	1,06	1,15	1,05	1,22	1,05	1,22	1,02	0,97
	H (CH ₂)	2,31	2,23	2,28	2,22	2,40	2,23	2,33	2,30	2,43
Et ₃ NBCl ₃	H (CH ₃)	1,24	1,27	1,31	1,20	1,35	1,20	1,29	1,23	1,41
	H (CH ₂)	2,98	3,19	3,12	3,07	3,15	3,13	3,12	3,17	3,42
Et ₃ NBHCl ₂	H (CH ₃)	1,23	1,19	1,24	1,18	1,30	1,16	1,26	1,19	1,30
	H (CH ₂)	2,92	3,03	2,96	2,98	2,95	2,97	2,97	3,02	3,18
Et ₃ NBH ₂ Cl	H (BH)	4,25	4,07	4,37	4,04	4,31	3,91	4,43	3,82	3,70
	H (CH ₃)	1,19	1,14	1,18	1,14	1,24	1,12	1,23	1,13	1,20
Et ₃ NBH ₃	H (CH ₂)	2,90	2,94	2,90	2,91	3,00	2,89	2,92	2,97	2,91
	H (BH)	3,51	3,21	3,59	3,20	3,52	3,11	3,63	3,00	2,60
Et ₂ PhN	H (CH ₃)	1,24	1,18	1,23	1,17	1,30	1,16	1,27	1,17	1,19
	H (CH ₂)	2,78	2,76	2,78	2,74	2,90	2,76	2,83	2,82	2,79
Et ₂ PhNBCl ₃	H (BH)	2,50	1,99	2,46	2,00	2,54	1,95	2,50	1,94	1,47
	H (CH ₃)	1,16	1,07	1,17	1,05	1,19	1,06	1,18	1,04	1,14
Et ₂ PhNBHCl ₂	H (CH ₂)	3,34	3,35	3,35	3,32	3,37	3,35	3,40	3,30	3,33
	H (o)	6,65	6,99	6,70	6,93	6,75	6,96	6,83	6,82	6,67
Et ₂ PhNBH ₃	H (m)	7,14	7,37	7,17	7,34	7,16	7,38	7,29	7,21	7,18
	H (p)	6,66	6,88	6,67	6,84	6,70	6,91	6,82	6,75	6,62
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (CH ₃)	1,28	1,35	1,30	1,28	1,36	1,30	1,35	1,28	1,33
	H (CH ₂)	3,66	4,01	3,89	3,84	3,82	3,97	3,91	3,91	4,07
Et ₂ PhNBHCl ₂	H (o)	7,20	7,65	7,38	7,50	7,39	7,59	7,43	7,52	7,46
	H (m)	7,31	7,51	7,35	7,50	7,39	7,51	7,44	7,42	7,36
Et ₂ PhNBH ₃	H (p)	7,32	7,47	7,29	7,48	7,38	7,47	7,41	7,39	7,28
	H (CH ₃)	1,14	1,15	1,14	1,14	1,18	1,12	1,19	1,10	1,24
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (CH ₂)	3,48	3,69	3,58	3,61	3,57	3,63	3,60	3,62	3,72
	H (o)	7,19	7,57	7,30	7,51	7,40	7,57	7,42	7,53	7,45
Et ₂ PhNBH ₃	H (m)	7,37	7,56	7,35	7,56	7,43	7,58	7,49	7,47	7,40
	H (p)	7,34	7,51	7,33	7,52	7,39	7,51	7,45	7,42	7,30
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (BH)	4,60	4,44	4,71	4,41	4,58	4,30	4,82	4,11	4,00
	H (CH ₃)	1,08	1,05	1,09	1,04	1,13	1,02	1,12	1,03	1,08
Et ₂ PhNBH ₃	H (CH ₂)	3,31	3,41	3,33	3,37	3,41	3,35	3,33	3,41	3,52
	H (o)	7,23	7,59	7,33	7,55	7,37	7,55	7,39	7,50	7,57
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (m)	7,36	7,57	7,39	7,56	7,41	7,60	7,52	7,46	7,44
	H (p)	7,28	7,45	7,28	7,45	7,32	7,47	7,42	7,35	7,26
Et ₂ PhNBH ₃	H (BH)	3,77	3,49	3,86	3,48	3,75	3,35	3,85	3,25	3,10
	H (CH ₃)	1,13	1,10	1,14	1,08	1,19	1,05	1,15	1,08	1,07
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (CH ₂)	3,34	3,37	3,34	3,34	3,47	3,34	3,38	3,41	3,34
	H (o)	7,28	7,64	7,34	7,59	7,44	7,64	7,47	7,56	7,66
Et ₂ PhNBH ₃	H (m)	7,31	7,54	7,32	7,52	7,37	7,57	7,45	7,42	7,39
	H (p)	7,20	7,39	7,29	7,38	7,24	7,47	7,42	7,28	7,28
EtPh ₂ N	H (BH)	2,92	2,43	2,89	2,41	2,97	2,40	2,95	2,34	2,11
	H (CH ₃)	1,27	1,22	1,32	1,15	1,31	1,18	1,33	1,13	1,18
EtPh ₂ NBCl ₃	H (CH ₂)	3,82	3,95	3,91	3,82	3,86	3,93	3,98	3,77	3,74
	H (o)	6,91	7,21	7,02	7,11	7,01	7,21	7,14	7,03	6,97
EtPh ₂ NBCl ₃	H (m)	7,20	7,41	7,24	7,25	7,24	7,41	7,34	7,13	7,22
	H (p)	6,86	7,06	6,94	7,04	6,91	7,10	7,08	6,93	6,90
EtPh ₂ NBCl ₃	H (CH ₃)	1,14	1,20	1,17	1,14	1,24	1,16	1,22	1,15	-
	H (CH ₂)	4,06	4,32	4,14	4,20	4,19	4,23	4,17	4,22	-
EtPh ₂ NBCl ₃	H (o)	7,27	7,75	7,47	7,62	7,47	7,72	7,53	7,62	-
	H (m)	7,25	7,43	7,24	7,44	7,33	7,44	7,37	7,35	-
EtPh ₂ NBHCl ₂	H (p)	7,30	7,44	7,25	7,47	7,36	7,45	7,40	7,37	-
	H (CH ₃)	0,93	0,93	0,90	0,91	0,98	0,88	0,98	0,88	-
EtPh ₂ NBHCl ₂	H (CH ₂)	3,89	4,08	4,02	3,98	3,95	3,99	4,02	3,97	-
	H (o)	7,25	7,67	7,39	7,54	7,41	7,66	7,50	7,53	-
EtPh ₂ NBHCl ₂	H (m)	7,30	7,49	7,33	7,49	7,36	7,51	7,44	7,39	-
	H (p)	7,33	7,48	7,31	7,50	7,39	7,51	7,45	7,40	-
EtPh ₂ NBH ₂ Cl	H (BH)	5,31	5,18	5,40	5,15	5,32	5,01	5,51	4,86	-
	H (CH ₃)	0,98	0,97	0,97	0,95	1,03	0,93	1,04	0,91	-
EtPh ₂ NBH ₂ Cl	H (CH ₂)	3,65	3,81	3,78	3,68	3,70	3,75	3,82	3,66	-
	H (o)	7,25	7,65	7,40	7,52	7,42	7,64	7,49	7,52	-
EtPh ₂ NBH ₃	H (m)	7,31	7,53	7,33	7,51	7,81	7,54	7,45	7,41	-
	H (p)	7,30	7,52	7,32	7,48	7,36	7,52	7,46	7,38	-
EtPh ₂ NBH ₃	H (BH)	4,06	3,82	4,13	3,77	4,01	3,64	4,15	3,50	-
	H (CH ₃)	1,09	1,07	1,09	1,06	1,18	1,07	1,19	1,06	-
EtPh ₂ NBH ₃	H (CH ₂)	3,68	3,70	3,68	3,66	3,76	3,65	3,72	3,68	-
	H (o)	7,33	7,66	7,37	7,59	7,48	7,67	7,51	7,56	-
EtPh ₂ NBH ₃	H (m)	7,27	7,49	7,29	7,46	7,32	7,50	7,40	7,37	-
	H (p)	7,21	7,39	7,26	7,39	7,27	7,41	7,38	7,29	-
Ph ₃ N	H (BH)	4,06	2,72	6,16	2,73	3,22	2,65	3,19	2,61	-
	H (o)	7,02	7,34	7,14	7,20	7,09	7,30	7,26	7,09	7,15
Ph ₃ N	H (m)	7,20	7,39	7,23	7,36	7,24	7,43	7,30	7,26	7,25
	H (p)	6,92	7,09	6,98	7,09	6,98	7,09	7,08	6,98	6,99
Ph ₃ NBHCl ₂	H (o)	7,22	7,68	7,36	7,56	7,40	7,67	7,44	7,55	-
	H (m)	7,28	8,00	7,31	7,47	7,34	7,50	7,43	7,37	-
Ph ₃ NBHCl ₂	H (p)	7,34	7,54	7,42	7,51	7,38	7,57	7,57	7,39	-
	H (BH)	5,72	5,66	5,86	5,59	5,72	5,40	5,85	5,24	-
Ph ₃ NBH ₂ Cl	H (o)	7,25	7,61	7,38	7,53	7,39	7,59	7,44	7,51	-
	H (m)	7,28	7,49	7,33	7,46	7,34	7,48	7,43	7,37	-
Ph ₃ NBH ₂ Cl	H (p)	7,31	7,51	7,35	7,53	7,35	7,53	7,52	7,37	-
	H (BH)	4,88	4,65	4,99	4,63	4,83	4,49	4,97	4,32	-
Ph ₃ NBH ₃	H (o)	7,31	7,64	7,40	7,55	7,45	7,61	7,48	7,47	-
	H (m)	7,25	7,46	7,30	7,43	7,31	7,46	7,49	7,34	-
Ph ₃ NBH ₃	H (p)	7,26	7,43	7,26	7,42	7,25	7,45	7,42	7,32	-
	H (BH)	4,13	3,75	4,24	3,74	4,14	3,80	4,33	3,54	-

Tabelle 7.81: Absolute ^{13}C -Abschirmungen der Addukte

Spezies	Atom	B3LYP/6-311				B3LYP/6-31			
		G	++G**	++G	G**	G	++G**	++G	G**
Et ₃ N	C (CH ₃)	173,496	167,453	172,892	168,034	179,611	176,457	179,463	176,738
	C (CH ₂)	139,134	132,499	138,482	133,058	147,568	142,927	146,588	143,916
Et ₃ NBCl ₃	C (CH ₃)	177,949	171,807	177,381	172,343	184,451	180,860	184,317	181,151
	C (CH ₂)	133,845	127,542	133,310	127,880	142,678	138,793	142,243	139,010
Et ₃ NBHCl ₂	C (CH ₃)	179,133	173,186	178,634	173,524	185,535	182,139	185,553	182,284
	C (CH ₂)	135,255	128,996	134,842	129,244	143,888	140,045	143,548	140,154
Et ₃ NBH ₂ Cl	C (CH ₃)	179,770	173,954	179,377	174,333	185,983	182,886	186,274	182,770
	C (CH ₂)	135,761	129,593	135,559	129,616	144,140	139,970	143,546	140,362
Et ₃ NBH ₃	C (CH ₃)	179,361	173,515	178,922	173,913	185,388	182,459	185,825	182,198
	C (CH ₂)	133,061	126,536	132,584	126,839	141,474	137,769	141,291	137,762
Et ₂ PhN	C (CH ₃)	177,689	171,748	177,214	172,139	183,374	180,980	184,545	179,982
	C (CH ₂)	146,735	139,445	146,189	139,879	154,237	149,710	154,069	150,069
Et ₂ PhNBCl ₃	C (i)	33,586	25,053	32,159	26,357	51,184	45,153	48,914	47,694
	C (o)	68,817	62,580	67,994	63,525	83,324	80,209	82,476	81,154
	C (m)	55,685	48,926	55,038	49,777	71,406	68,017	70,948	68,708
	C (p)	66,510	60,735	65,939	61,263	81,777	79,709	82,437	79,345
	C (CH ₃)	177,958	171,777	177,228	172,403	184,277	180,801	184,185	181,075
	C (CH ₂)	136,014	129,578	135,279	130,107	144,762	141,311	144,658	141,316
	C (i)	38,632	31,358	37,464	32,090	55,339	50,396	53,139	52,487
	C (o)	57,892	50,883	56,503	52,229	73,462	69,555	72,161	70,986
	C (m)	56,900	50,641	56,237	51,343	72,293	70,105	72,814	69,843
	C (p)	56,013	50,175	55,569	50,683	71,980	69,860	72,431	69,728
Et ₂ PhNBHCl ₂	C (CH ₃)	179,561	173,606	178,989	174,070	185,816	182,618	185,960	182,634
	C (CH ₂)	137,233	131,142	137,011	131,237	145,583	141,589	144,958	142,121
	C (i)	41,109	33,591	39,997	34,520	57,766	53,073	55,908	54,833
	C (o)	59,343	52,601	58,115	53,835	74,848	71,023	73,535	72,460
	C (m)	56,610	50,233	55,935	50,946	71,977	69,601	72,375	69,493
	C (p)	56,506	50,748	56,117	51,157	72,436	69,872	72,499	70,149
	C (CH ₃)	180,087	174,239	179,578	174,629	186,252	183,198	186,541	183,062
	C (CH ₂)	138,483	131,974	138,047	132,121	146,385	142,370	145,932	142,712
	C (i)	35,424	28,009	34,201	28,856	51,940	47,656	50,313	49,243
	C (o)	60,858	54,212	59,509	55,482	76,245	72,898	75,347	73,987
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	C (m)	55,910	49,416	55,208	50,180	71,293	68,582	71,319	68,777
	C (p)	57,270	51,408	56,854	51,861	73,145	70,836	73,531	70,782
	C (CH ₃)	179,056	173,162	178,527	173,593	185,186	182,083	185,406	182,015
	C (CH ₂)	135,028	128,227	134,459	128,552	143,049	139,518	143,195	139,427
	C (i)	31,610	24,320	30,533	25,256	48,653	44,380	47,001	46,074
	C (o)	62,074	55,394	60,848	56,692	77,261	74,082	76,541	75,009
	C (m)	56,283	49,898	55,693	50,509	71,676	68,852	71,585	69,114
	C (p)	58,458	52,545	58,036	52,989	74,260	71,782	74,431	71,813
	C (CH ₃)	177,095	170,908	176,367	171,689	182,510	179,831	183,323	179,229
	C (CH ₂)	138,764	131,208	137,934	131,887	146,668	142,986	146,256	142,982
EtPh ₂ N	C (i)	35,973	27,825	34,748	28,877	53,212	47,721	51,187	49,950
	C (o)	63,129	56,860	62,036	57,881	78,329	74,938	77,132	76,307
	C (m)	55,289	47,477	54,436	49,412	70,839	67,589	70,486	68,209
	C (p)	63,313	57,337	62,541	58,053	78,823	76,643	79,281	76,435
	C (CH ₃)	174,223	168,228	173,640	168,819	180,786	177,597	180,872	177,667
	C (CH ₂)	122,843	116,423	122,033	117,106	132,497	129,139	132,180	129,503
	C (i)	32,713	25,185	31,156	26,114	49,326	46,166	48,718	46,747
	C (o)	54,946	48,205	53,705	49,383	71,329	67,224	69,845	68,889
	C (m)	57,210	50,845	56,467	51,625	72,506	70,186	72,865	70,072
	C (p)	55,806	49,945	55,346	50,512	71,908	69,452	72,108	69,628
EtPh ₂ NBHCl ₂	C (CH ₃)	177,742	171,674	177,111	172,37	184,210	181,453	184,725	181,191
	C (CH ₂)	125,190	118,801	124,461	119,370	134,384	131,001	134,244	131,102
	C (i)	34,821	27,540	33,607	28,236	51,240	47,317	49,940	48,624
	C (o)	56,195	49,637	55,037	50,744	72,338	68,325	70,833	70,018
	C (m)	56,868	50,514	56,190	51,239	72,228	69,514	72,269	69,736
	C (p)	55,900	50,000	55,530	50,556	72,050	69,569	72,256	69,717
	C (CH ₃)	176,454	170,759	176,345	171,049	182,865	179,530	182,618	179,839
	C (CH ₂)	125,462	118,817	124,852	119,346	134,513	131,253	134,537	131,262
	C (i)	33,112	25,981	32,116	26,627	49,875	46,140	48,735	47,299
	C (o)	57,042	50,517	55,851	51,719	73,171	69,313	71,754	70,925
EtPh ₂ NBH ₂ Cl	C (m)	56,572	49,991	55,705	50,896	71,949	69,316	72,094	69,436
	C (p)	56,520	50,631	56,110	51,242	72,659	70,087	72,781	70,291
	C (CH ₃)	179,089	170,958	176,409	171,705	183,214	180,601	183,730	180,251
	C (CH ₂)	127,085	120,163	126,470	120,601	135,564	131,927	135,323	132,168
	C (i)	28,705	21,791	27,908	22,318	45,743	42,011	44,657	43,256
	C (o)	58,251	51,933	57,239	53,012	74,150	70,713	73,027	72,014
	C (m)	56,569	49,859	55,579	50,849	71,904	69,050	71,864	69,350
	C (p)	57,637	51,564	56,979	52,208	73,561	71,099	73,826	71,154
	C (i)	34,316	26,100	32,890	27,290	51,461	48,201	51,194	48,606
	C (o)	58,929	52,422	57,663	53,654	74,552	70,512	72,733	72,588
Ph ₃ N	C (m)	55,472	48,754	54,646	49,643	70,864	68,695	71,449	68,263
	C (p)	61,766	55,886	61,287	56,466	77,451	73,941	76,652	75,037
	C (i)	31,848	24,459	30,878	25,161	48,384	44,384	46,934	45,840
	C (o)	56,139	49,704	55,028	50,872	72,423	68,602	70,921	70,254
	C (m)	56,323	49,670	55,342	50,670	71,683	69,243	71,919	69,201
	C (p)	55,974	49,864	55,240	50,577	72,017	69,429	72,038	69,717
	C (i)	30,716	23,446	29,694	24,048	47,086	43,209	45,556	44,625
	C (o)	56,683	50,205	55,425	51,421	72,783	69,365	71,607	70,648
	C (m)	56,378	49,947	56,159	50,685	71,706	68,564	71,229	69,183
	C (p)	56,369	50,275	55,785	50,985	72,465	69,551	72,170	70,102
Ph ₃ NBH ₃	C (i)	27,717	20,790	27,166	21,066	44,205	39,927	42,192	41,821
	C (o)	57,411	51,076	56,282	52,148	73,322	69,901	72,078	71,293
	C (m)	56,686	50,191	55,953	50,984	71,968	68,930	71,644	69,420
	C (p)	57,234	51,116	56,671	51,835	73,259	70,321	72,966	70,862

Tabelle 7.82: ^{13}C -Verschiebungen der Addukte

Spezies	Atom	B3LYP/6-311				B3LYP/6-31				Exp. Wert
		G	++G**	++G	G**	G	++G**	++G	G**	
Et ₃ N	C (CH ₃)	16,9	16,5	17,5	16,3	16,2	16,7	17,5	15,6	11,8
	C (CH ₂)	51,3	51,5	51,9	51,3	48,2	50,2	50,4	48,4	46,5
Et ₃ NBCl ₃	C (CH ₃)	12,5	12,2	13,0	12,0	11,3	12,3	12,6	11,1	10,3
	C (CH ₂)	56,6	56,5	57,0	56,5	53,1	54,3	54,7	53,3	52,4
Et ₃ NBHCl ₂	C (CH ₃)	11,3	10,8	11,7	10,8	10,2	11,0	11,4	10,0	9,0
	C (CH ₂)	55,2	55,0	55,5	55,1	51,9	53,1	53,4	52,1	50,1
Et ₃ NBH ₂ Cl	C (CH ₃)	10,7	10,0	11,0	10,0	9,8	10,2	10,7	9,5	8,0
	C (CH ₂)	54,7	54,4	54,8	54,7	51,6	53,1	53,4	51,9	48,6
Et ₃ NBH ₃	C (CH ₃)	11,1	10,5	11,4	10,4	10,4	10,7	11,1	10,1	8,5
	C (CH ₂)	57,4	57,5	57,8	57,5	54,3	55,3	55,7	54,5	52,2
Et ₂ PhN	C (CH ₃)	12,8	12,3	13,1	12,2	12,4	12,1	12,4	12,3	12,6
	C (CH ₂)	43,7	44,6	44,2	44,5	41,5	43,4	42,9	42,2	44,3
	C (i)	156,9	158,9	158,2	158,0	144,6	148,0	148,0	144,6	147,8
	C (o)	121,6	121,4	122,4	120,8	112,5	112,9	114,5	111,1	112,0
	C (m)	134,8	135,1	135,3	134,6	124,4	125,1	126,0	123,6	129,3
	C (p)	123,9	123,3	124,4	123,1	114,0	113,4	114,5	112,9	115,5
Et ₂ PhNBCl ₃	C (CH ₃)	12,5	12,2	13,1	12,0	11,5	12,3	12,8	11,2	11,1
	C (CH ₂)	54,4	54,4	55,1	54,3	51,0	51,8	52,3	51,0	51,4
	C (i)	151,8	152,6	152,9	152,3	140,4	142,7	143,8	139,8	141,0
	C (o)	132,6	133,1	133,8	132,1	122,3	123,6	124,8	121,3	122,2
	C (m)	133,5	133,4	134,1	133,0	123,5	123,0	124,1	122,4	131,2
	C (p)	134,4	133,8	134,8	133,7	123,8	123,3	124,5	122,6	125,4
Et ₂ PhNBHCl ₂	C (CH ₃)	10,9	10,4	11,4	10,3	10,0	10,5	11,0	9,7	9,3
	C (CH ₂)	53,2	52,9	53,3	53,1	50,2	51,5	52,0	50,2	51,0
	C (i)	149,3	150,4	150,3	149,8	138,0	140,0	141,0	137,5	141,5
	C (o)	131,1	131,4	132,2	130,5	120,9	122,1	123,4	119,8	124,0
	C (m)	133,8	133,8	134,4	133,4	123,8	123,5	124,6	122,8	128,5
	C (p)	133,9	133,3	134,2	133,2	123,3	123,2	124,5	122,1	127,6
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	C (CH ₃)	10,4	9,8	10,8	9,7	9,5	9,9	10,4	9,2	9,2
	C (CH ₂)	52,0	52,0	52,3	52,2	49,4	50,7	51,0	49,6	54,4
	C (i)	155,0	156,0	156,1	155,5	143,8	145,5	146,6	143,0	144,0
	C (o)	129,6	129,8	130,8	128,9	119,5	120,2	121,6	118,3	123,6
	C (m)	134,5	134,6	135,1	134,2	124,5	124,5	125,6	123,5	129,2
	C (p)	133,2	132,6	133,5	132,5	122,6	122,3	123,4	121,5	127,8
Et ₂ PhNBH ₃	C (CH ₃)	11,4	10,8	11,8	10,8	10,6	11,0	11,5	10,3	9,8
	C (CH ₂)	55,4	55,8	55,9	55,8	52,7	53,6	53,8	52,9	59,9
	C (i)	158,8	159,7	159,8	159,1	147,1	148,7	150,0	146,2	145,4
	C (o)	128,4	128,6	129,5	127,7	118,5	119,0	120,4	117,3	123,8
	C (m)	134,2	134,1	134,7	133,9	124,1	124,3	125,4	123,2	128,7
	C (p)	132,0	131,5	132,3	131,4	121,5	121,3	122,5	120,5	127,0
EtPh ₂ N	C (CH ₃)	13,3	13,1	14,0	12,7	13,3	13,3	13,6	13,1	12,6
	C (CH ₂)	51,7	52,8	52,4	52,5	49,1	50,1	50,7	49,3	46,3
	C (i)	154,5	156,2	155,6	155,5	142,6	145,4	145,8	142,3	147,6
	C (o)	127,3	127,1	128,3	126,5	117,4	118,2	119,8	116,0	120,8
	C (m)	135,2	136,5	135,9	134,9	124,9	125,5	126,5	124,1	129,2
	C (p)	127,1	126,7	127,8	126,3	117,0	116,5	117,7	115,9	121,0
EtPh ₂ NBCl ₃	C (CH ₃)	16,2	15,8	16,7	15,5	15,0	15,5	16,1	14,6	-
	C (CH ₂)	67,6	67,6	68,3	67,3	63,3	64,0	64,8	62,8	-
	C (i)	157,7	158,8	159,2	158,2	146,4	146,9	148,2	145,5	-
	C (o)	135,5	135,8	136,6	135,0	124,4	125,9	127,1	123,4	-
	C (m)	133,2	133,2	133,9	132,7	123,3	122,9	124,1	122,2	-
	C (p)	134,6	134,1	135,0	133,8	123,9	123,7	124,8	122,7	-
EtPh ₂ NBHCl ₂	C (CH ₃)	12,7	12,3	13,2	12,0	11,6	11,7	12,2	11,1	-
	C (CH ₂)	65,3	65,2	65,9	65,0	61,4	62,1	62,7	61,2	-
	C (i)	155,6	156,5	156,7	156,1	144,5	145,8	147,0	143,7	-
	C (o)	134,2	134,4	135,3	133,6	123,4	124,8	126,1	122,3	-
	C (m)	133,6	133,5	134,2	133,1	123,5	123,6	124,7	122,6	-
	C (p)	134,5	134,0	134,8	133,8	123,7	123,5	124,7	122,6	-
EtPh ₂ NBH ₂ Cl	C (CH ₃)	14,0	13,2	14,0	13,3	12,9	13,6	14,3	12,5	-
	C (CH ₂)	65,0	65,2	65,5	65,0	61,3	61,9	62,4	61,0	-
	C (i)	157,3	158,0	158,2	157,7	145,9	147,0	148,2	145,0	-
	C (o)	133,4	133,5	134,5	132,6	122,6	123,8	125,2	121,4	-
	C (m)	133,9	134,0	134,6	133,5	123,8	123,8	124,9	122,9	-
	C (p)	133,9	133,4	134,2	133,1	123,1	123,0	124,2	122,0	-
EtPh ₂ NBH ₃	C (CH ₃)	11,4	13,0	13,9	12,7	12,6	12,5	13,2	12,0	-
	C (CH ₂)	63,4	63,8	63,9	63,8	60,2	61,2	61,6	60,1	-
	C (i)	161,7	162,2	162,4	162,0	150,0	151,1	152,3	149,0	-
	C (o)	132,2	132,1	133,1	131,3	121,6	122,4	123,9	120,3	-
	C (m)	133,9	134,1	134,8	133,5	123,9	124,1	125,1	122,9	-
	C (p)	132,8	132,4	133,4	132,2	122,2	122,0	123,1	121,1	-
Ph ₃ N	C (i)	156,1	157,9	157,5	157,1	144,3	144,9	145,8	143,7	147,8
	C (o)	131,5	131,6	132,7	130,7	121,2	122,6	124,2	119,7	124,2
	C (m)	135,0	135,2	135,7	134,7	124,9	124,4	125,5	124,0	129,1
	C (p)	128,7	128,1	129,1	127,9	118,3	119,2	120,3	117,3	122,6
Ph ₃ NBHCl ₂	C (i)	158,6	159,5	159,5	159,2	147,4	148,7	150,0	146,5	-
	C (o)	134,3	134,3	135,3	133,5	123,4	124,5	126,0	122,0	-
	C (m)	134,1	134,3	135,0	133,7	124,1	123,9	125,0	123,1	-
	C (p)	134,5	134,1	135,1	133,8	123,8	123,7	124,9	122,6	-
Ph ₃ NBH ₂ Cl	C (i)	159,7	160,6	160,7	160,3	148,7	149,9	151,4	147,7	-
	C (o)	133,8	133,8	134,9	132,9	123,0	123,7	125,3	121,6	-
	C (m)	134,1	134,1	134,2	133,7	124,1	124,6	125,7	123,1	-
	C (p)	134,1	133,7	134,6	133,4	123,3	123,6	124,8	122,2	-
Ph ₃ NBH ₃	C (i)	162,7	163,2	163,2	163,3	151,6	153,2	154,8	150,5	-
	C (o)	133,0	132,9	134,1	132,2	122,5	123,2	124,9	121,0	-
	C (m)	133,8	133,8	134,4	133,4	123,8	124,2	125,3	122,9	-
	C (p)	133,2	132,9	133,7	132,5	122,5	122,8	124,0	121,4	-

Tabelle 7.83: Absolute ^{11}B -Abschirmungen der Addukte

Spezies	B3LYP/6-311				B3LYP/6-31			
	G	++G**	++G	G**	G	++G**	++G	G**
Et ₃ NBCl ₃	90,689	86,561	89,121	87,793	93,341	93,027	93,992	92,705
Et ₃ NBHCl ₂	97,699	93,830	96,361	94,645	102,587	101,028	102,566	101,079
Et ₃ NBH ₂ Cl	106,853	103,642	105,840	104,118	113,085	110,838	112,484	111,261
Et ₃ NBH ₃	118,937	116,266	118,622	116,368	124,941	122,559	124,403	123,037
Et ₂ PhNBCl ₃	89,005	84,805	87,426	86,302	91,460	91,132	91,906	90,957
Et ₂ PhNBHCl ₂	98,019	93,974	96,573	94,949	102,288	100,808	102,251	100,832
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	104,593	101,337	103,826	101,697	111,017	108,311	109,985	109,198
Et ₂ PhNBH ₃	112,353	109,776	112,151	109,796	119,430	116,927	118,839	117,581
EtPh ₂ NBCl ₃	87,795	83,561	86,150	85,147	90,324	90,218	90,746	90,059
EtPh ₂ NBHCl ₂	98,607	94,569	97,334	95,509	102,531	100,886	102,237	101,187
EtPh ₂ NBH ₂ Cl	103,171	99,495	102,099	100,109	109,618	107,141	108,841	107,808
EtPh ₂ NBH ₃	112,694	109,991	112,748	109,752	119,546	116,561	118,575	117,546
Ph ₃ NBHCl ₂	87,977	83,790	86,522	85,013	93,042	91,831	93,001	92,141
Ph ₃ NBH ₂ Cl	95,239	91,938	94,475	92,259	102,334	99,929	101,416	100,741
Ph ₃ NBH ₃	104,023	101,258	104,307	100,972	111,366	108,075	109,904	109,584

Tabelle 7.84: ^{11}B -Verschiebungen der Addukte

Spezies	B3LYP/6-311				B3LYP/6-31				Exp. Wert
	G	++G**	++G	G**	G	++G**	++G	G**	
Et ₃ NBCl ₃	10,2	15,1	10,4	14,2	16,6	14,8	14,0	16,0	9,6
Et ₃ NBHCl ₂	3,2	7,8	3,1	7,4	7,3	6,8	5,4	7,6	4,1
Et ₃ NBH ₂ Cl	-6,0	-2,0	-6,3	-2,1	-3,2	-3,0	-4,5	-2,5	-0,5
Et ₃ NBH ₃	-18,1	-14,6	-19,1	-14,3	-15,0	-14,8	-16,5	-14,3	-13,7
Et ₂ PhNBCl ₃	11,9	16,8	12,1	15,7	18,4	16,7	16,0	17,8	10,4
Et ₂ PhNBHCl ₂	2,8	7,6	2,9	7,1	7,6	7,0	5,7	7,9	4,9
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	-3,7	0,3	-4,3	0,3	-1,1	-0,5	-2,0	-0,5	-3,5
Et ₂ PhNBH ₃	-11,5	-8,2	-12,7	-7,8	-9,5	-9,1	-10,9	-8,9	-12,1
EtPh ₂ NBCl ₃	13,1	18,1	13,4	16,9	19,6	19,7	19,1	19,8	-
EtPh ₂ NBHCl ₂	2,3	7,1	2,2	6,5	7,4	9,0	7,7	8,7	-
EtPh ₂ NBH ₂ Cl	-2,3	2,1	-2,6	1,9	0,3	2,8	1,1	2,1	-
EtPh ₂ NBH ₃	-11,8	-8,4	-13,2	-7,7	-9,7	-6,7	-8,7	-7,7	-
Ph ₃ NBHCl ₂	12,9	17,8	13,0	17,0	16,9	18,1	16,9	17,8	-
Ph ₃ NBH ₂ Cl	5,6	9,7	5,0	9,8	7,6	10,0	8,5	9,2	-
Ph ₃ NBH ₃	-3,2	0,4	-4,8	1,1	-1,5	1,8	0,0	0,3	-

Tabelle 7.85: ^1H -Arylverschiebungen der Addukte mit Benzol als Referenz

Spezies	Atom	B3LYP/6-311				B3LYP/6-31				Exp. Wert
		G	++G**	++G	G**	G	++G**	++G	G**	
Et ₂ PhN	H (o)	-0,66	-0,64	-0,65	-0,59	-0,61	-0,57	-0,62	-0,49	-0,67
	H (m)	-0,17	-0,26	-0,18	-0,17	-0,20	-0,16	-0,15	-0,10	-0,16
	H (p)	-0,65	-0,75	-0,68	-0,67	-0,66	-0,62	-0,62	-0,56	-0,72
Et ₂ PhNBCl ₃	H (o)	-0,11	0,02	0,03	-0,01	0,03	0,05	-0,02	0,20	0,12
	H (m)	0,00	-0,12	0,00	-0,02	0,03	-0,02	0,00	0,11	0,02
	H (p)	0,02	-0,16	-0,06	-0,03	0,02	-0,06	-0,04	0,08	-0,06
Et ₂ PhNBHCl ₂	H (o)	-0,11	-0,06	-0,05	0,00	0,03	0,04	-0,02	0,21	0,11
	H (m)	0,06	-0,07	0,00	0,05	0,07	0,05	0,04	0,16	0,06
	H (p)	0,04	-0,12	-0,01	0,00	0,03	-0,02	0,01	0,11	-0,04
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	H (o)	-0,08	-0,04	-0,02	0,04	0,00	0,02	-0,05	0,18	0,23
	H (m)	0,06	-0,06	0,04	0,05	0,05	0,07	0,07	0,15	0,10
	H (p)	-0,03	-0,18	-0,07	-0,06	-0,04	-0,06	-0,03	0,04	-0,08
Et ₂ PhNBH ₃	H (o)	-0,03	0,01	-0,01	0,07	0,07	0,11	0,02	0,25	0,32
	H (m)	0,01	-0,09	-0,03	0,00	0,00	0,04	0,01	0,11	0,05
	H (p)	-0,11	-0,24	-0,06	-0,13	-0,12	-0,06	-0,02	-0,03	-0,06
EtPh ₂ N	H (o)	-0,40	-0,42	-0,33	-0,40	-0,35	-0,32	-0,31	-0,28	-0,37
	H (m)	-0,11	-0,22	-0,10	-0,26	-0,13	-0,12	-0,10	-0,18	-0,12
	H (p)	-0,45	-0,57	-0,41	-0,47	-0,46	-0,43	-0,36	-0,38	-0,44
EtPh ₂ NBCl ₃	H (o)	-0,04	0,12	0,12	0,11	0,11	0,19	0,09	0,31	-
	H (m)	-0,06	-0,20	-0,10	-0,07	-0,04	-0,09	-0,07	0,04	-
	H (p)	-0,01	-0,19	-0,09	-0,04	0,00	-0,08	-0,04	0,06	-
EtPh ₂ NBHCl ₂	H (o)	-0,06	0,04	0,04	0,02	0,04	0,13	0,05	0,22	-
	H (m)	-0,01	-0,14	-0,02	-0,02	-0,01	-0,02	-0,01	0,08	-
	H (p)	0,02	-0,15	-0,04	-0,01	0,02	-0,02	0,00	0,09	-
EtPh ₂ NBH ₂ Cl	H (o)	-0,05	0,02	0,05	0,01	0,06	0,11	0,05	0,21	-
	H (m)	0,01	-0,10	-0,02	-0,01	0,44	0,01	0,00	0,10	-
	H (p)	0,00	-0,11	-0,02	-0,03	-0,01	-0,01	0,02	0,06	-
EtPh ₂ NBH ₃	H (o)	0,02	0,03	0,02	0,07	0,11	0,14	0,07	0,25	-
	H (m)	-0,04	-0,14	-0,06	-0,05	-0,04	-0,03	-0,04	0,05	-
	H (p)	-0,10	-0,24	-0,09	-0,12	-0,10	-0,12	-0,07	-0,02	-

Fortsetzung auf nächster Seite...

Spezies	Atom	B3LYP/6-311				B3LYP/6-31				Exp. Wert
		G	++G**	++G	G**	G	++G**	++G	G**	
Ph ₃ N	H (o)	-0,28	-0,29	-0,21	-0,32	-0,27	-0,23	-0,19	-0,22	-0,19
	H (m)	-0,11	-0,24	-0,12	-0,15	-0,12	-0,10	-0,15	-0,06	-0,09
	H (p)	-0,39	-0,54	-0,37	-0,42	-0,39	-0,44	-0,37	-0,33	-0,35
Ph ₃ NBHC1 ₂	H (o)	-0,09	0,05	0,02	0,05	0,03	0,14	-0,01	0,24	-
	H (m)	-0,03	0,36	-0,04	-0,05	-0,02	-0,03	-0,01	0,06	-
	H (p)	0,03	-0,09	0,07	-0,01	0,01	0,04	0,12	0,08	-
Ph ₃ NBH ₂ Cl	H (o)	-0,06	-0,02	0,03	0,01	0,03	0,06	0,00	0,19	-
	H (m)	-0,02	-0,14	-0,02	-0,05	-0,02	-0,05	-0,02	0,06	-
	H (p)	0,00	-0,12	0,00	0,02	-0,01	0,00	0,07	0,06	-
Ph ₃ NBH ₃	H (o)	0,00	0,01	0,06	0,04	0,08	0,08	0,03	0,16	-
	H (m)	-0,05	-0,17	-0,05	-0,08	-0,05	-0,07	0,04	0,03	-
	H (p)	-0,05	-0,20	-0,08	-0,09	-0,11	-0,08	-0,02	0,01	-

Tabelle 7.86: ¹³C-Arylverschiebungen der Addukte mit Benzol als Referenz

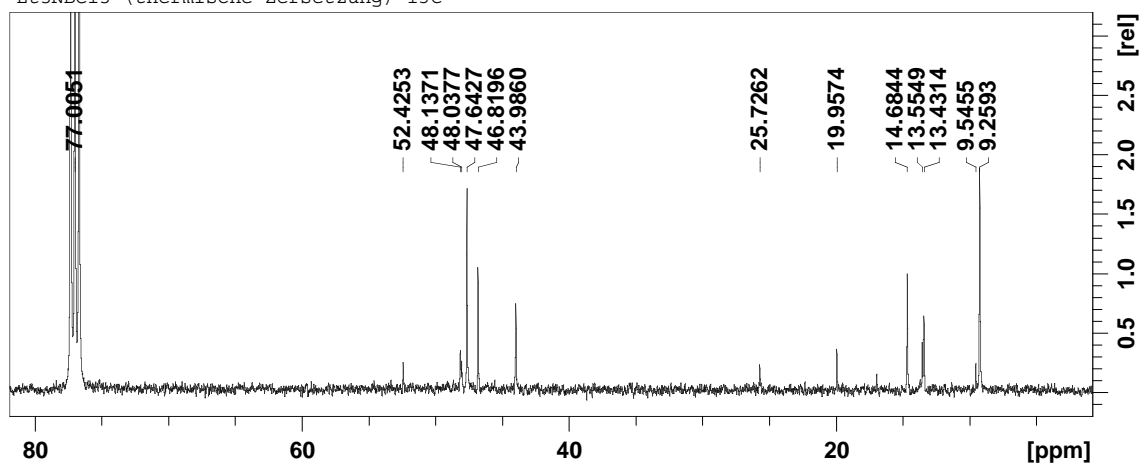
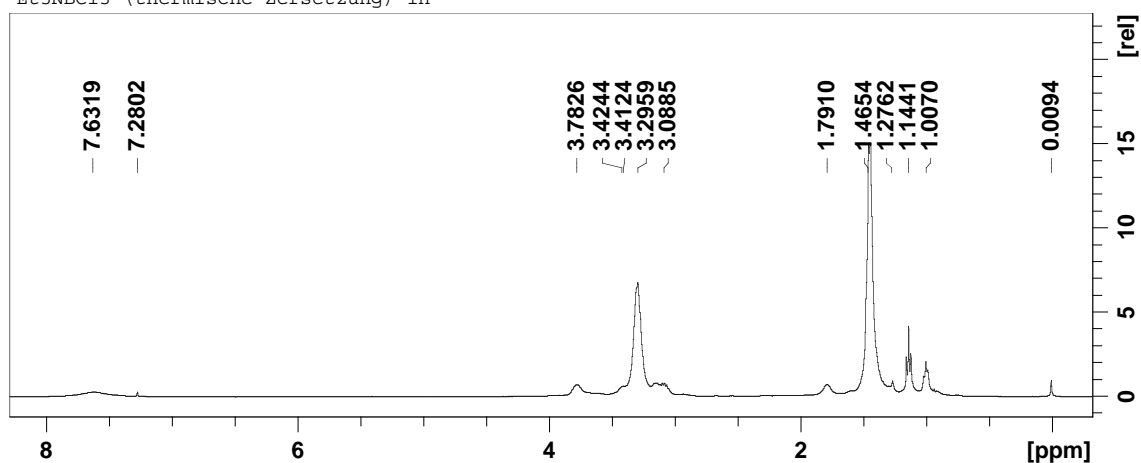
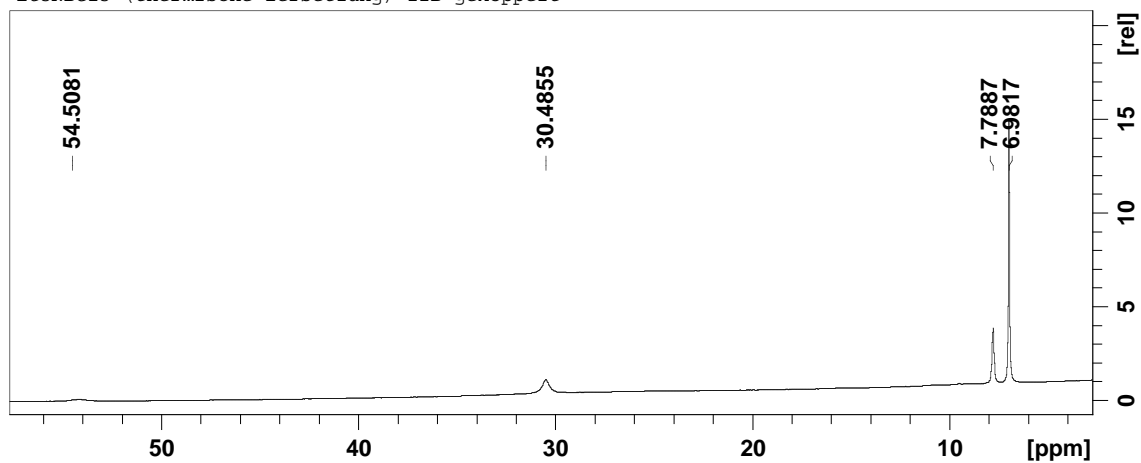
Spezies	Atom	B3LYP/6-311				B3LYP/6-31				Exp. Wert
		G	++G**	++G	G**	G	++G**	++G	G**	
EtPh ₂ N	C (i)	22,7	24,6	23,2	24,3	21,1	24,2	23,2	22,1	19,5
	C (o)	-12,6	-12,9	-12,7	-12,9	-11,0	-10,8	-10,4	-11,4	-16,4
	C (m)	0,6	0,7	0,3	0,9	0,9	1,4	1,2	1,1	0,9
Et ₂ PhNBCL ₃	C (p)	-10,2	-11,1	-10,6	-10,6	-9,5	-10,3	-10,3	-9,5	-12,9
	C (i)	17,6	18,3	17,9	18,6	17,0	19,0	19,0	17,3	12,6
	C (o)	-1,6	-1,2	-1,2	-1,6	-1,1	-0,2	-0,1	-1,2	-6,2
Et ₂ PhNBHCl ₂	C (m)	-0,6	-1,0	-0,9	-0,7	0,0	-0,7	-0,7	0,0	2,9
	C (p)	0,2	-0,5	-0,2	0,0	0,3	-0,5	-0,3	0,1	-2,9
	C (i)	15,2	16,1	15,3	16,1	14,5	16,3	16,2	15,0	13,2
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	C (o)	-3,1	-2,9	-2,8	-3,2	-2,5	-1,6	-1,4	-2,7	-4,4
	C (m)	-0,3	-0,6	-0,6	-0,3	0,3	-0,2	-0,3	0,3	0,1
	C (p)	-0,2	-1,1	-0,8	-0,5	-0,1	-0,5	-0,4	-0,3	-0,8
Et ₂ PhNBH ₃	C (i)	20,8	21,7	21,1	21,8	20,4	21,7	21,8	20,6	15,7
	C (o)	-4,6	-4,5	-4,2	-4,8	-3,9	-3,5	-3,2	-4,2	-4,8
	C (m)	0,4	0,3	0,1	0,5	1,0	0,8	0,8	1,0	0,9
Et ₂ PhNBH ₃	C (p)	-1,0	-1,7	-1,5	-1,2	-0,8	-1,4	-1,4	-1,0	-0,6
	C (i)	24,7	25,4	24,8	25,4	23,7	25,0	25,1	23,7	17,0
	C (o)	-5,8	-5,7	-5,5	-6,1	-4,9	-4,7	-4,4	-5,2	-4,5
EtPh ₂ N	C (m)	0,0	-0,2	-0,4	0,1	0,6	0,5	0,5	0,7	0,3
	C (p)	-2,2	-2,9	-2,7	-2,3	-1,9	-2,4	-2,3	-2,0	-1,3
	C (i)	20,3	21,8	20,6	21,8	19,1	21,7	20,9	19,9	19,3
EtPh ₂ NBCL ₃	C (o)	-6,9	-7,2	-6,7	-7,2	-6,0	-5,5	-5,0	-6,5	-7,6
	C (m)	1,0	2,2	0,9	1,2	1,5	1,8	1,6	1,6	0,8
	C (p)	-7,1	-7,7	-7,2	-7,4	-6,5	-7,3	-7,2	-6,6	-7,4
EtPh ₂ NBCL ₃	C (i)	23,5	24,5	24,2	24,5	23,0	23,2	23,4	23,1	-
	C (o)	1,3	1,5	1,6	1,3	1,0	2,2	2,3	0,9	-
	C (m)	-0,9	-1,2	-1,1	-1,0	-0,2	-0,8	-0,8	-0,3	-
EtPh ₂ NBHC1 ₂	C (p)	0,5	-0,3	0,0	0,1	0,4	-0,1	0,0	0,2	-
	C (i)	21,4	22,1	21,7	22,4	21,1	22,1	22,2	21,2	-
	C (o)	0,1	0,0	0,3	-0,1	0,0	1,1	1,3	-0,2	-
EtPh ₂ NBH ₂ Cl	C (m)	-0,6	-0,8	-0,9	-0,6	0,1	-0,1	-0,2	0,1	-
	C (p)	0,4	-0,3	-0,2	0,1	0,3	-0,2	-0,2	0,1	-
	C (i)	23,2	23,7	23,2	24,0	22,4	23,3	23,4	22,5	-
EtPh ₂ NBH ₃	C (o)	-0,8	-0,8	-0,5	-1,1	-0,9	0,1	0,4	-1,1	-
	C (m)	-0,3	-0,3	-0,4	-0,3	0,4	0,1	0,0	0,4	-
	C (p)	-0,3	-1,0	-0,8	-0,6	-0,3	-0,7	-0,7	-0,5	-
Ph ₃ N	C (i)	27,6	27,9	27,4	28,3	26,6	27,4	27,4	26,5	-
	C (o)	-2,0	-2,3	-1,9	-2,4	-1,8	-1,3	-0,9	-2,2	-
	C (m)	-0,3	-0,2	-0,3	-0,2	0,4	0,3	0,2	0,5	-
Ph ₃ NBHC1 ₂	C (p)	-1,4	-1,9	-1,7	-1,6	-1,2	-1,7	-1,7	-1,4	-
	C (i)	21,9	23,6	22,4	23,4	20,9	21,2	20,9	21,2	19,5
	C (o)	-2,7	-2,8	-2,3	-3,0	-2,2	-1,1	-0,6	-2,8	-4,2
Ph ₃ NBH ₂ Cl	C (m)	0,8	0,9	0,7	1,0	1,4	0,7	0,7	1,5	0,8
	C (p)	-5,5	-6,2	-6,0	-5,8	-5,1	-4,5	-4,5	-5,2	-5,7
	C (i)	24,4	25,2	24,4	25,5	23,9	25,0	25,2	24,0	-
Ph ₃ NBH ₃	C (o)	0,1	0,0	0,3	-0,2	-0,1	0,8	1,2	-0,5	-
	C (m)	-0,1	0,0	0,0	0,0	0,6	0,1	0,2	0,6	-
	C (p)	0,3	-0,2	0,1	0,1	0,3	0,0	0,1	0,1	-
Ph ₃ NBH ₂ Cl	C (i)	25,5	26,2	25,6	26,6	25,2	26,2	26,6	25,2	-
	C (o)	-0,4	-0,5	-0,1	-0,8	-0,5	0,0	0,5	-0,8	-
	C (m)	-0,1	-0,3	-0,8	0,0	0,6	0,8	0,9	0,6	-
Ph ₃ NBH ₃	C (p)	-0,1	-0,6	-0,5	-0,3	-0,2	-0,2	-0,1	-0,3	-
	C (i)	28,5	28,9	28,2	29,6	28,1	29,5	29,9	28,0	-
	C (o)	-1,1	-1,4	-1,0	-1,5	-1,0	-0,5	0,0	-1,5	-
Ph ₃ NBH ₃	C (m)	-0,4	-0,5	-0,6	-0,3	0,3	0,5	0,5	0,4	-
	C (p)	-1,0	-1,4	-1,3	-1,2	-0,9	-0,9	-0,9	-1,1	-

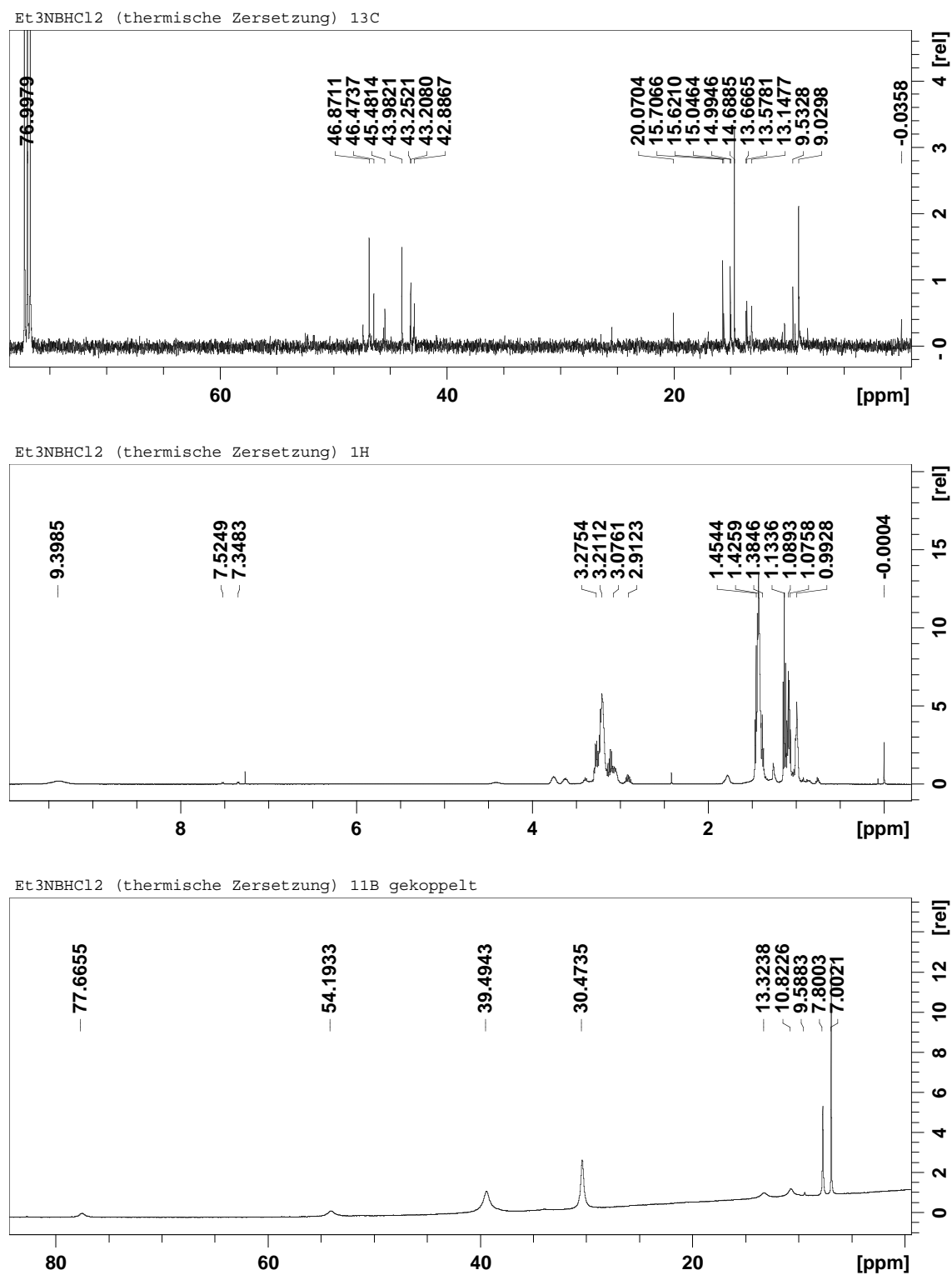
7.3 DSC Daten

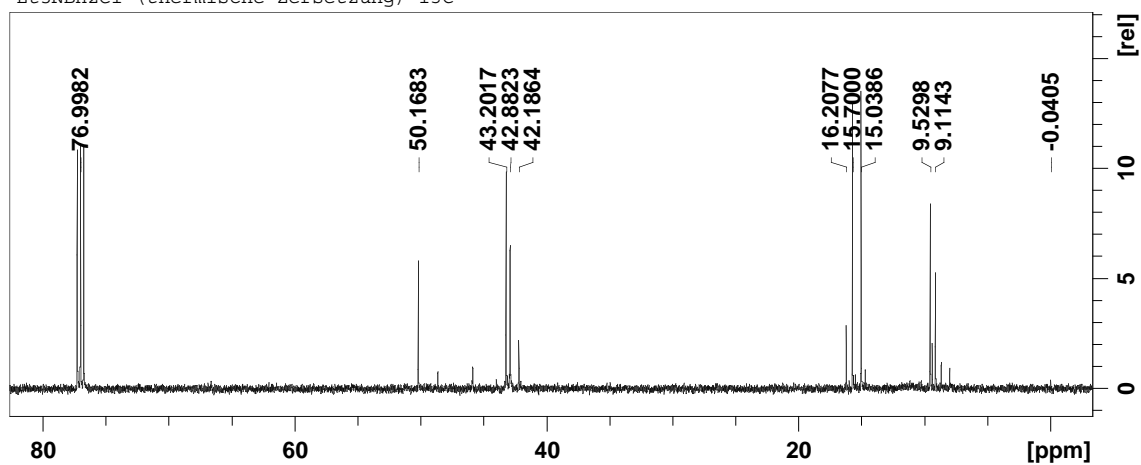
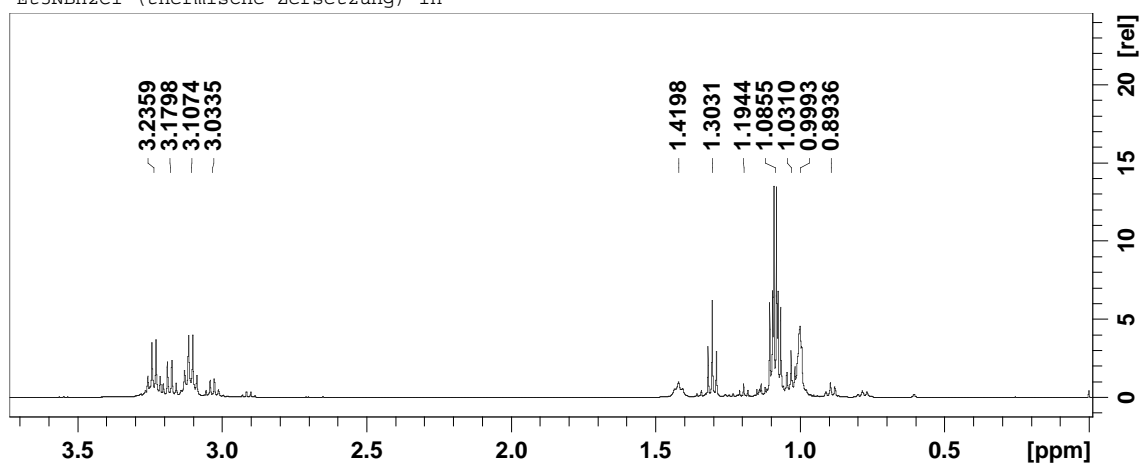
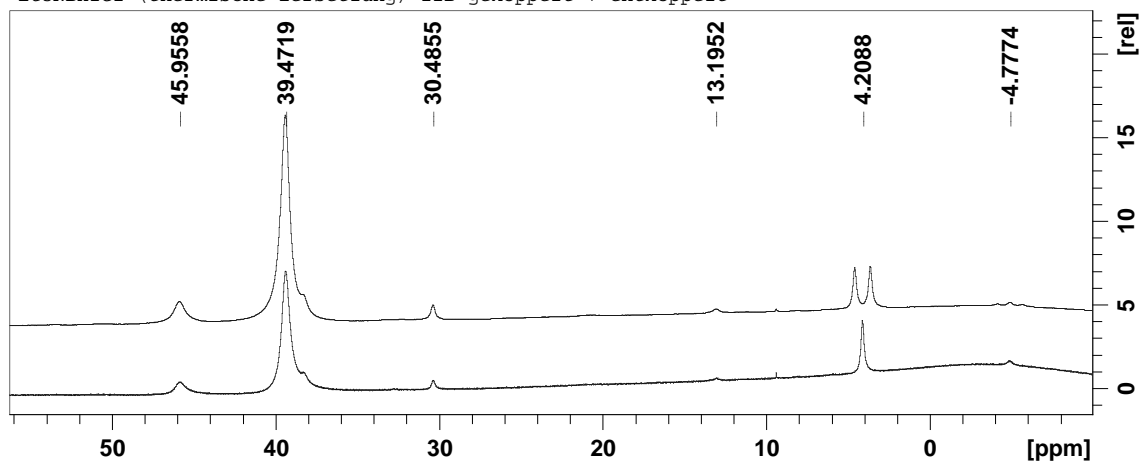
7.3.1 Boran-Amin-Addukte

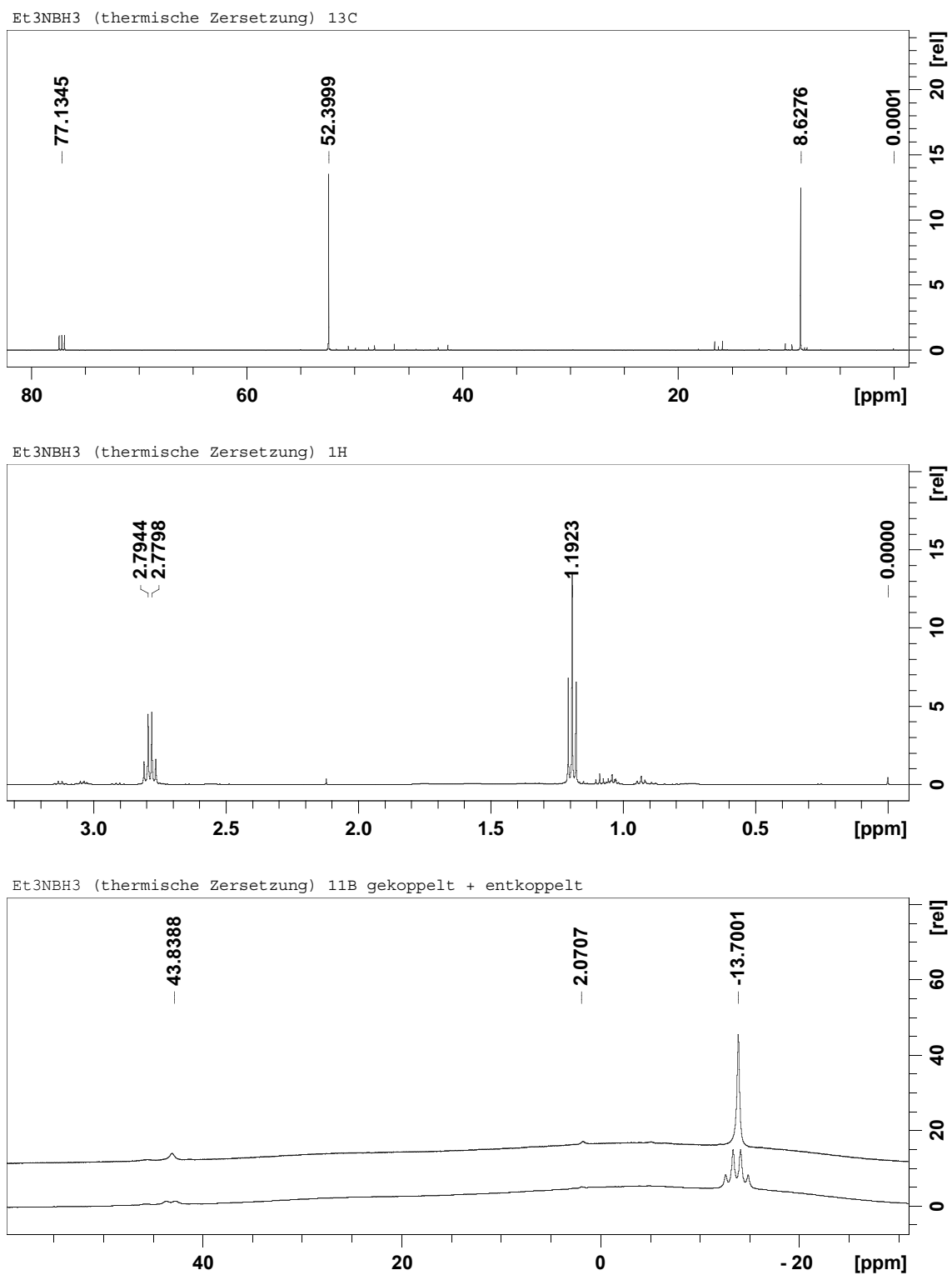
Tabelle 7.87: DSC-Daten der Boran-Amin-Addukte. Mit * gekennzeichnete Messungen wurden mit der TGA/DSC durchgeführt; alle anderen mit der C80.

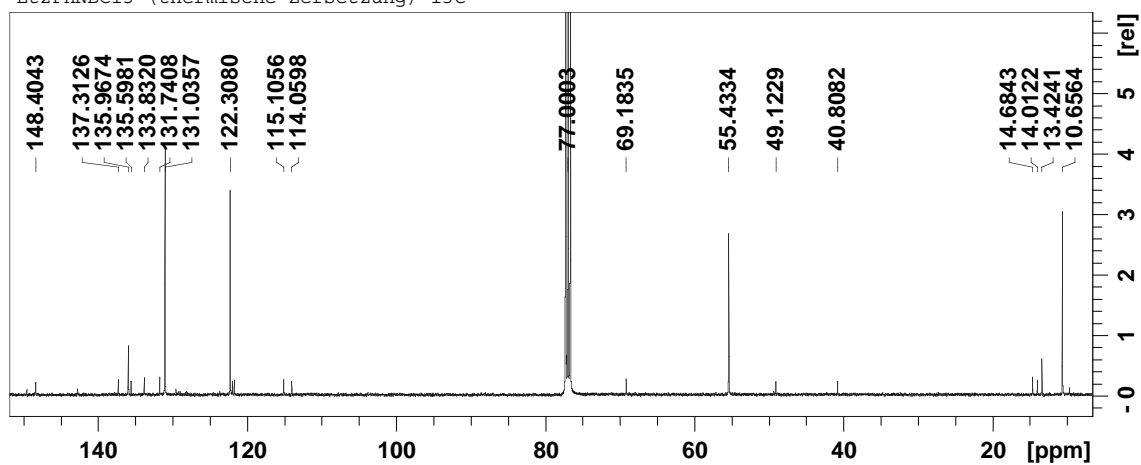
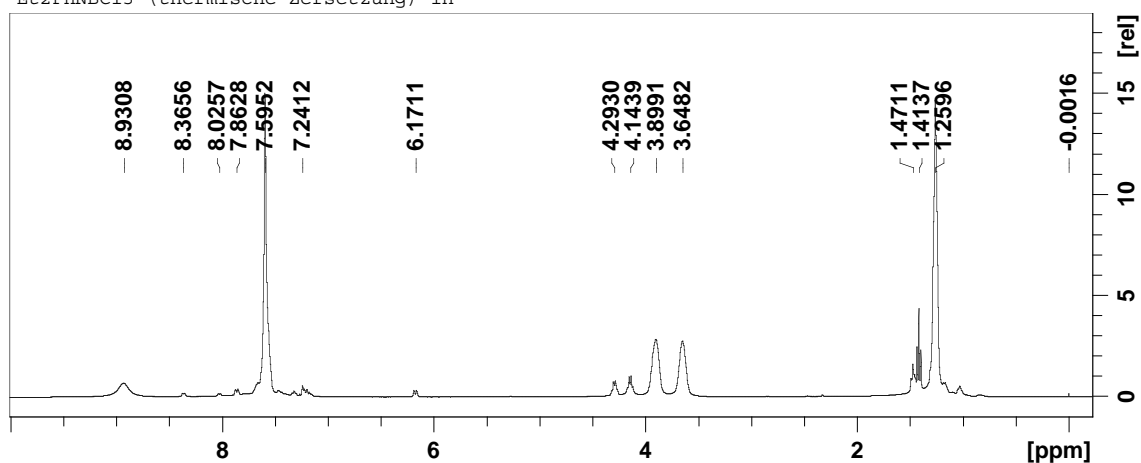
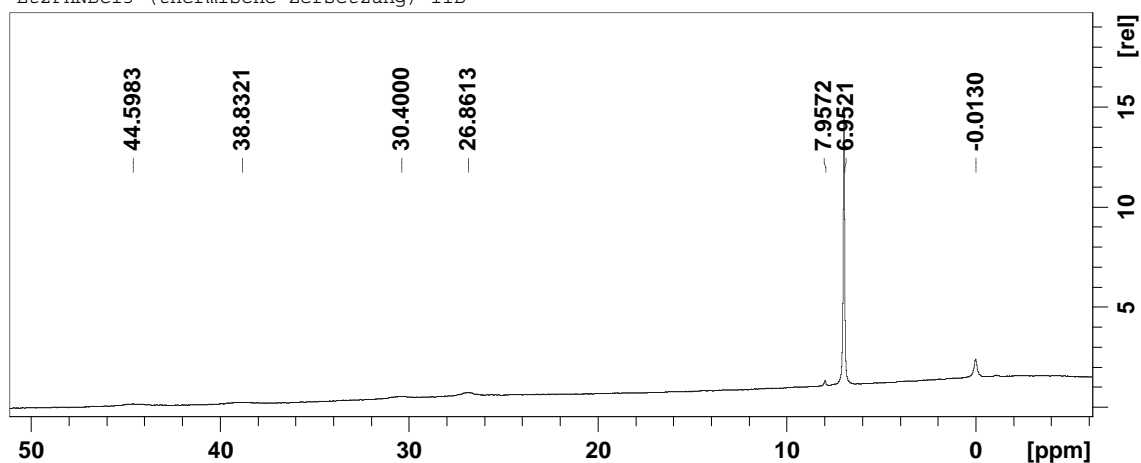
	Nr.	Einwaage / mg	Heizrate / K·min ⁻¹	ϑ_{onset} / °C	Effekt / kJ·mol ⁻¹	
Et ₃ NBCl ₃	1	71,0	0,5	55	8,0	Festphasenumw.
				72	8,3	Schm. + Zers.
Et ₃ NBHCl ₂	1	22,3	0,2	167	endoth.	Signal überlagert
				198	exoth.	Signal überlagert
	2*	10,0	2,0	160	60,5	Zers. + Subl.
Et ₃ NBH ₂ Cl	1	50,3	0,2	38	15,9	Schmelzen
				145-170	endoth.	
	2*	5,0	2,0	41	9,1	Schmelzen
						ab 50 °C Sublimation
Et ₃ NBH ₃	1	100,0	0,2			kein Effekt detektiert
Et ₂ PhNBCl ₃	1	216,6	0,5	<40	22,4	Zersetzung
	2	118,4	1,0	<40	32,1	
	3	89,8	1,0	<40	33,6	
	4	93,1	1,0	30	32,7	
Et ₂ PhNBHCl ₂	1	203,5	1,0	145	-	Zersetzung
	2	287,3	1,0	-	-	
Et ₂ PhNBH ₂ Cl	1	254,3	1,0	122	-	Zersetzung
Et ₂ PhNBH ₃	1	77,6	1,0	29	5,3	
				≈130	-	B ₂ H ₆ -Abgabe
	2	293,5	1,0	60	7,7	
				122,2	-	
	3	87,0	1,0	38-40	0,3	
				122,4	-	
	4	101,2	0,2	40,2	0,7	
				107	-20,6	
pMeEt ₂ PhN-						
-BCl ₃	1	75,2	0,2	41	20,0	Schmelzen
						Messung >100 °C abgebrochen
	2	94,4	0,2	45	11,5	Schmelzen
				>171	endoth.	Zersetzung
-BHCl ₂	1	45,0	0,2	36	5,5	
				132	35,9	Zersetzung
-BH ₂ Cl	1	116,0	0,2	50	12,8	Schmelzen
				143	35,2	Zersetzung
	2	116,0	1,0	51	17,8	Schmelzen
				169	endoth.	Zersetzung
-BH ₃	1	304,9	1,0	124	-	B ₂ H ₆ -Abgabe
	2	200,0	1,0	123,8	-	
	3	123,4	0,2	99,8	-24,7	
	4	178,8	0,2	116,6	-25	
PMABCl ₃	1	135,0	1,0	<30	-	B-N Dissoziation
PMABBr ₃	1	100,0	1,0	101	12,9	Schmelzen

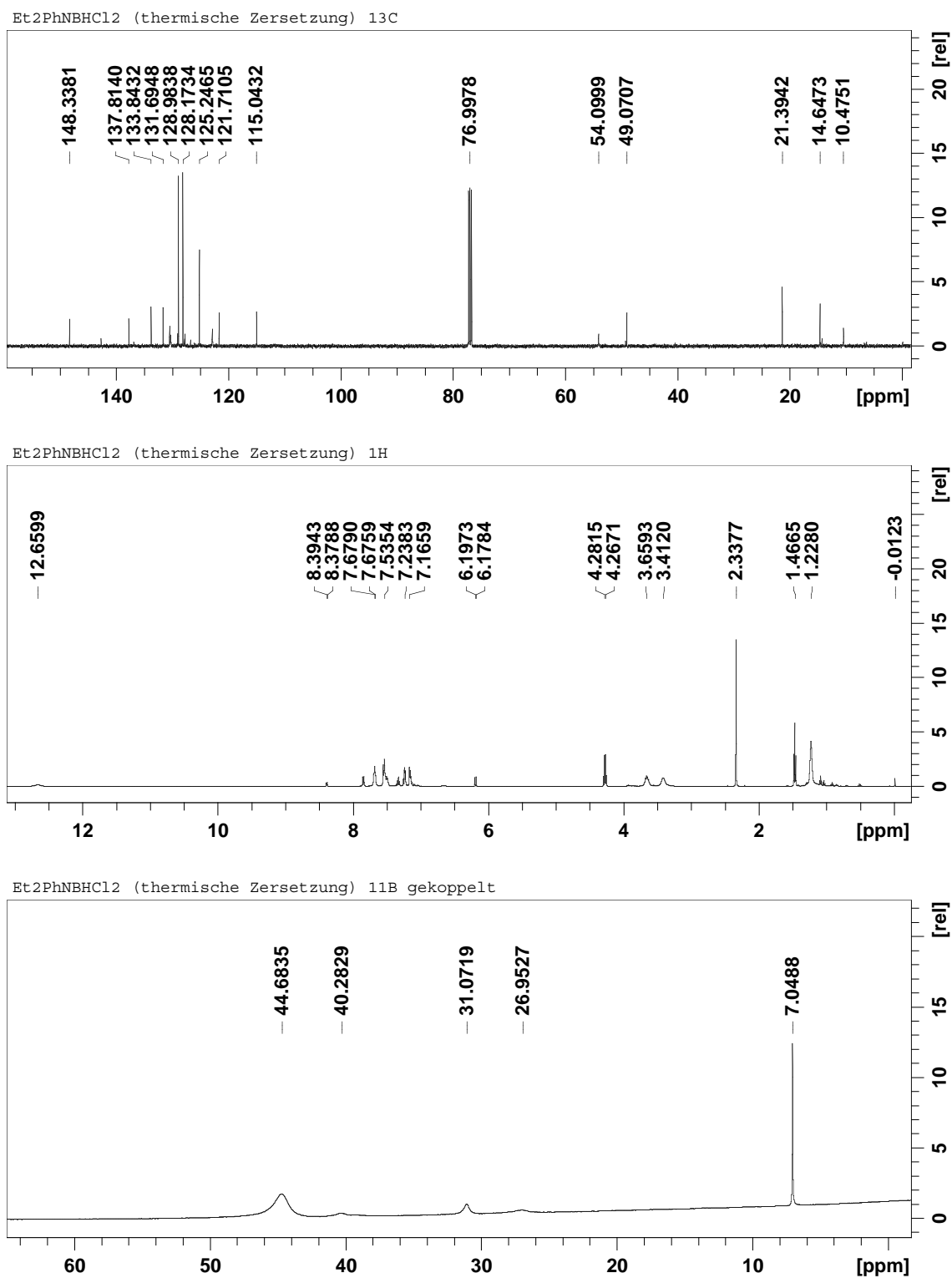
Et₃NBCl₃ (thermische Zersetzung) ¹³CEt₃NBCl₃ (thermische Zersetzung) ¹HEt₃NBCl₃ (thermische Zersetzung) ¹¹B gekoppeltAbbildung 7.6: Produkte der thermischen Zersetzung von Et₃NBCl₃ (NMR)

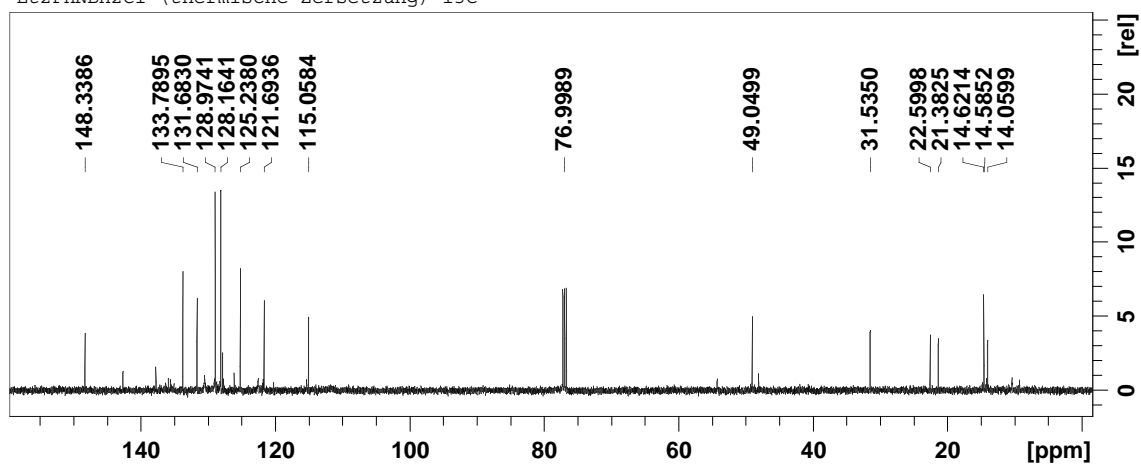
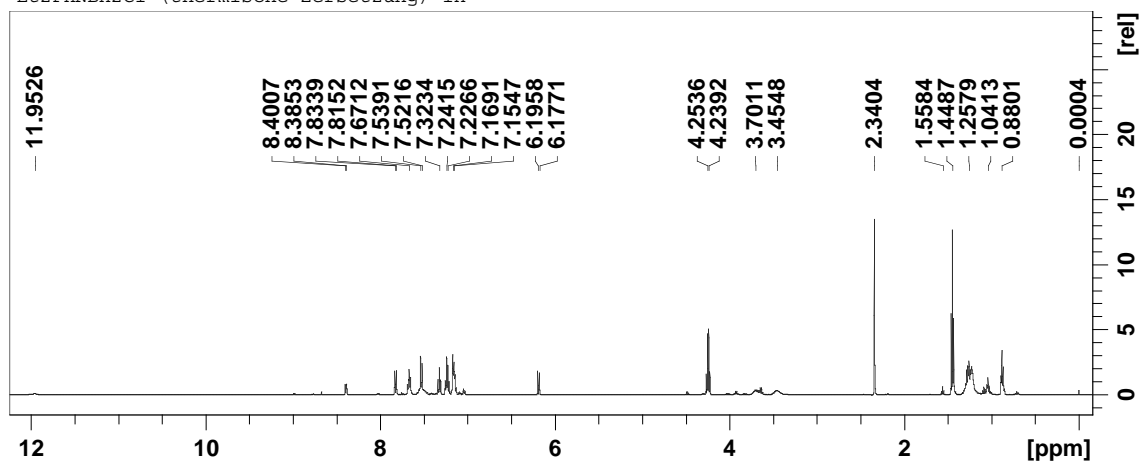
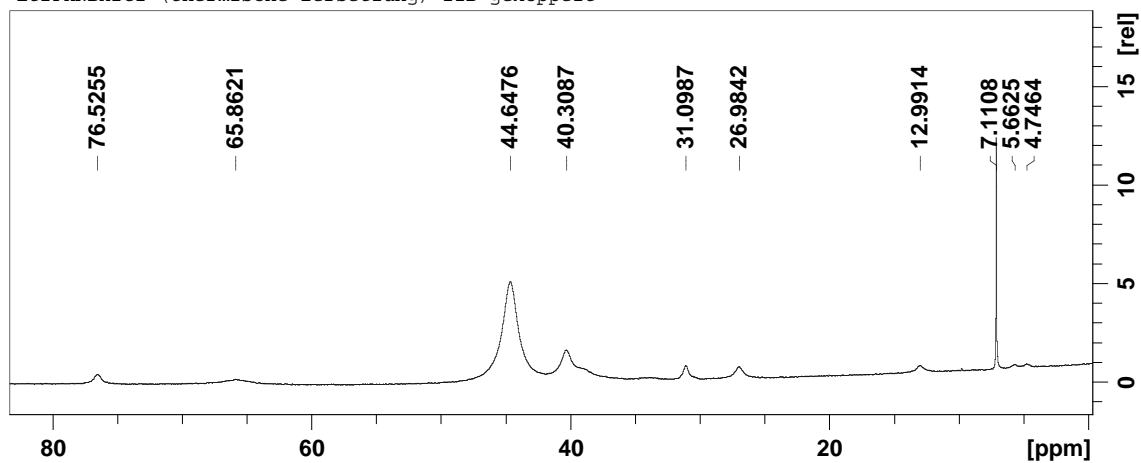
Abbildung 7.7: Produkte der thermischen Zersetzung von Et₃NBHCl₂ (NMR)

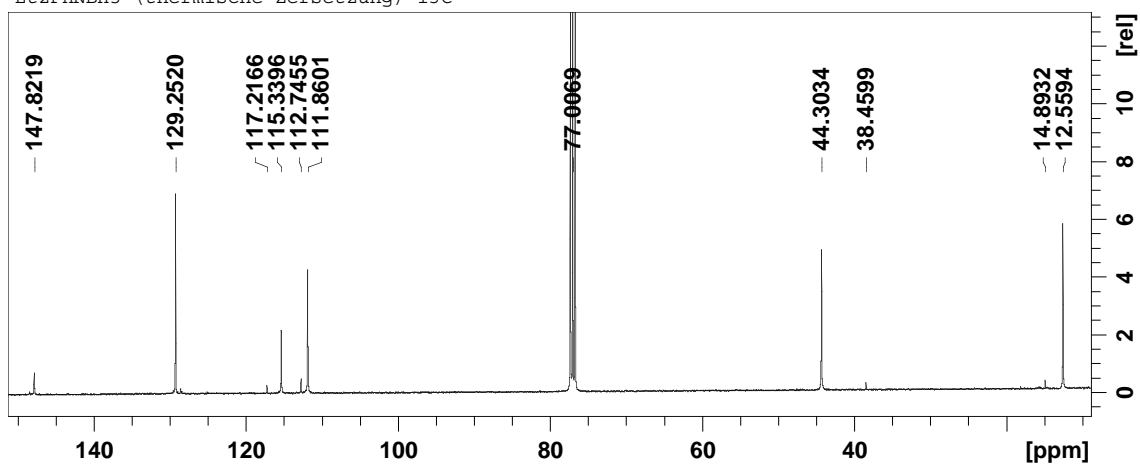
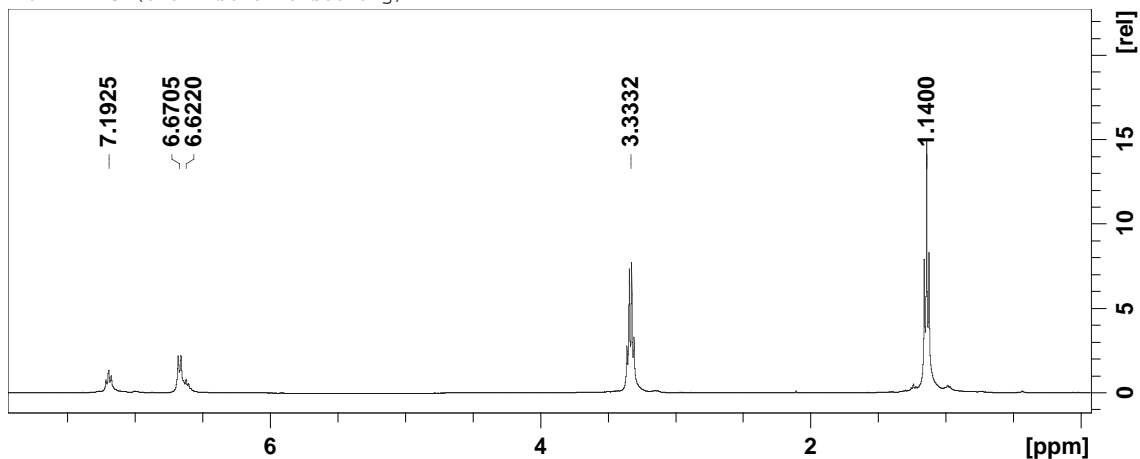
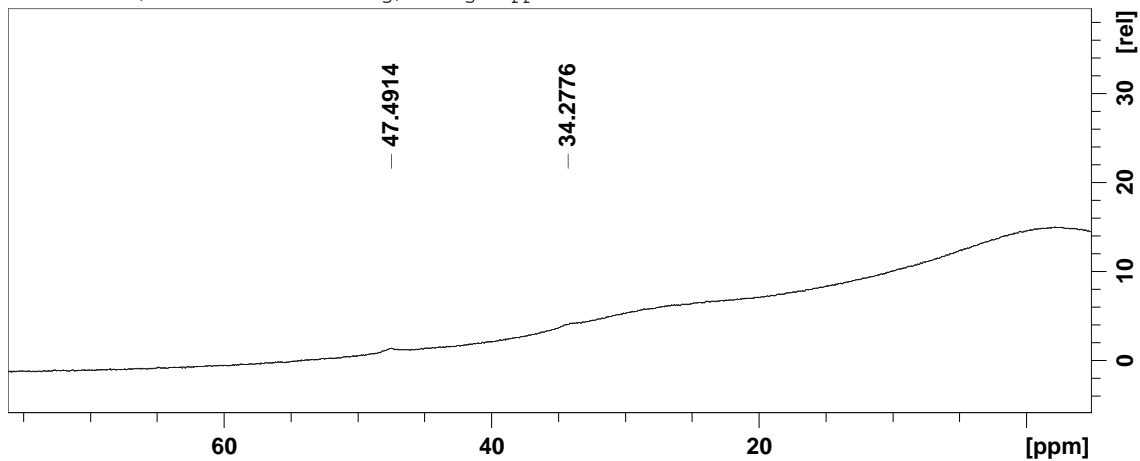
Et₃NBH₂Cl (thermische Zersetzung) ¹³CEt₃NBH₂Cl (thermische Zersetzung) ¹HEt₃NBH₂Cl (thermische Zersetzung) ¹¹B gekoppelt + entkoppeltAbbildung 7.8: Produkte der thermischen Zersetzung von Et₃NBH₂Cl (NMR)

Abbildung 7.9: Produkte der thermischen Zersetzung von Et₃NBH₃ (NMR)

Et₂PhNBCl₃ (thermische Zersetzung) ¹³CEt₂PhNBCl₃ (thermische Zersetzung) ¹HEt₂PhNBCl₃ (thermische Zersetzung) ¹¹BAbbildung 7.10: Produkte der thermischen Zersetzung von Et₂PhNBCl₃ (NMR)

Abbildung 7.11: Produkte der thermischen Zersetzung von Et₂PhNBHCl₂ (NMR)

Et₂PhNBH₂Cl (thermische Zersetzung) ¹³CEt₂PhNBH₂Cl (thermische Zersetzung) ¹HEt₂PhNBH₂Cl (thermische Zersetzung) ¹¹B gekoppeltAbbildung 7.12: Produkte der thermischen Zersetzung von Et₂PhNBH₂Cl (NMR)

Et₂PhNBH₃ (thermische Zersetzung) ¹³CEt₂PhNBH₃ (thermische Zersetzung) ¹HEt₂PhNBH₃ (thermische Zersetzung) ¹¹B gekoppeltAbbildung 7.13: Produkte der thermischen Zersetzung von Et₂PhNBH₃ (NMR)

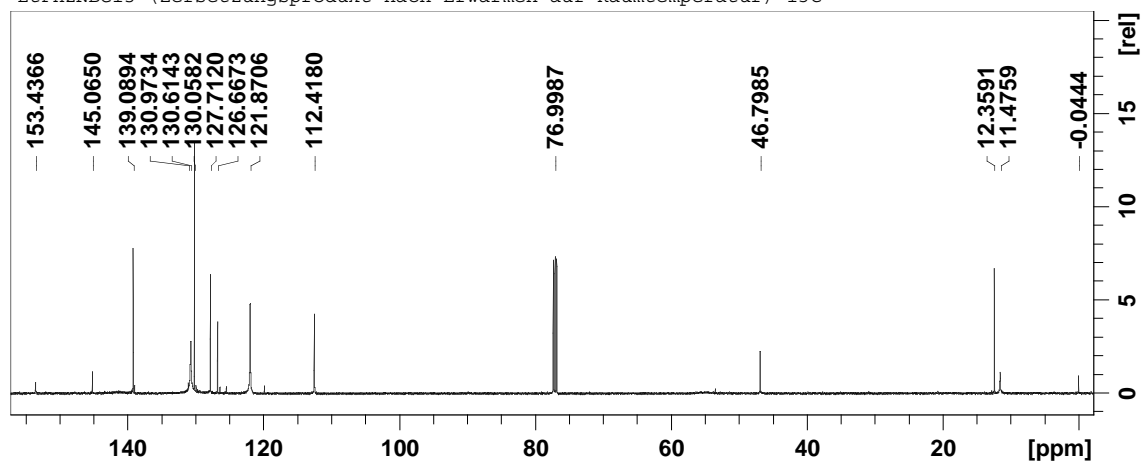
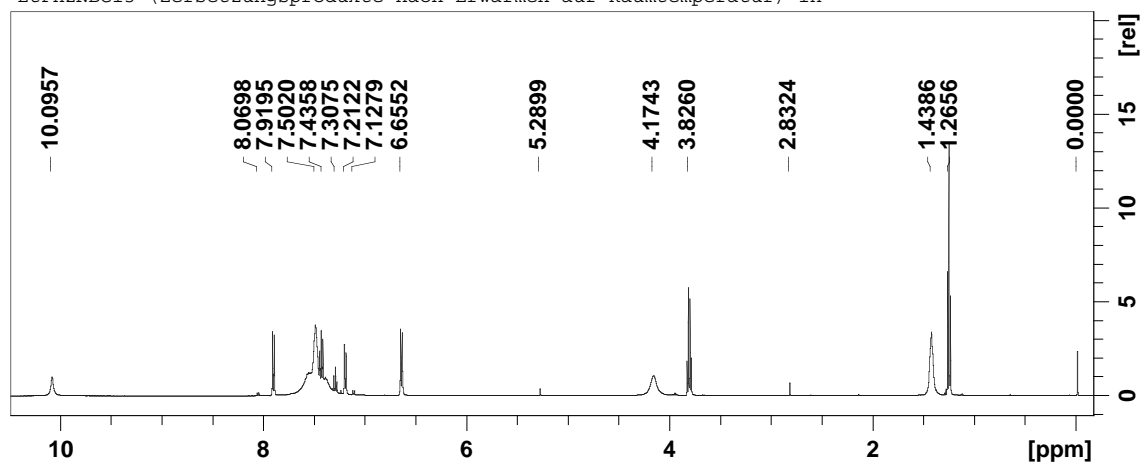
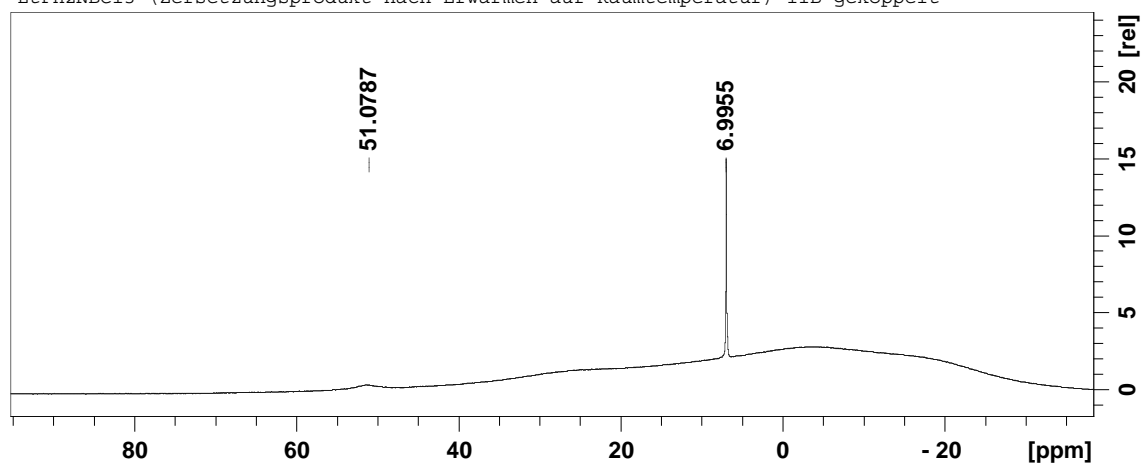
EtPh2NBCl3 (Zersetzungsprodukt nach Erwärmen auf Raumtemperatur) ^{13}C EtPh2NBCl3 (Zersetzungsprodukte nach Erwärmen auf Raumtemperatur) ^1H EtPh2NBCl3 (Zersetzungsprodukt nach Erwärmen auf Raumtemperatur) ^{11}B gekoppelt

Abbildung 7.14: Zersetzungsprodukte des Syntheserversuchs von N-Ethyldiphenyl-Borrichlorid (NMR)

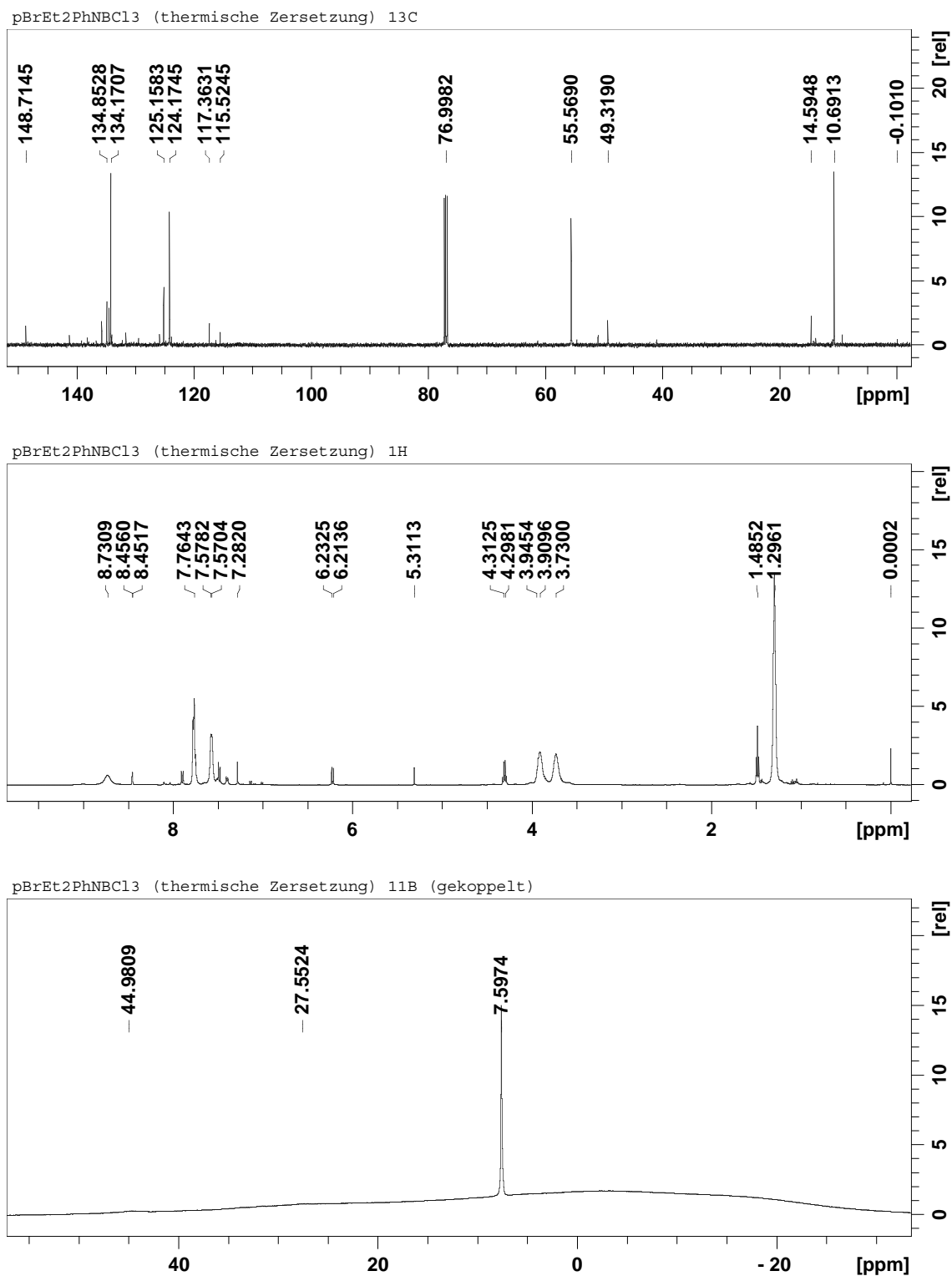


Abbildung 7.15: Produkte der thermischen Zersetzung von p-Br-Et₂PhNBCl₃ (NMR)

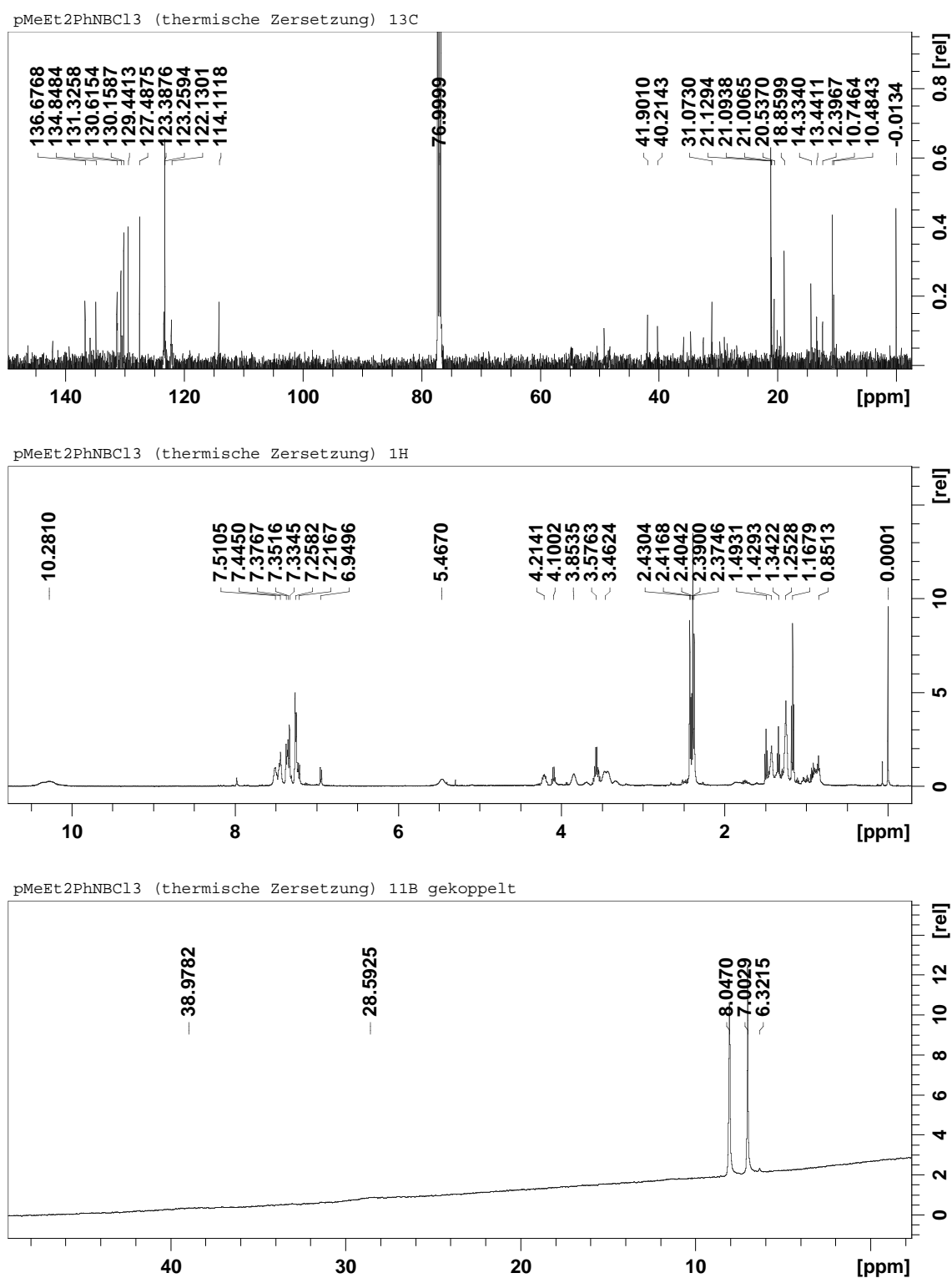


Abbildung 7.16: Produkte der thermischen Zersetzung von p-Me-Et₂PhNBCl₃ (NMR)

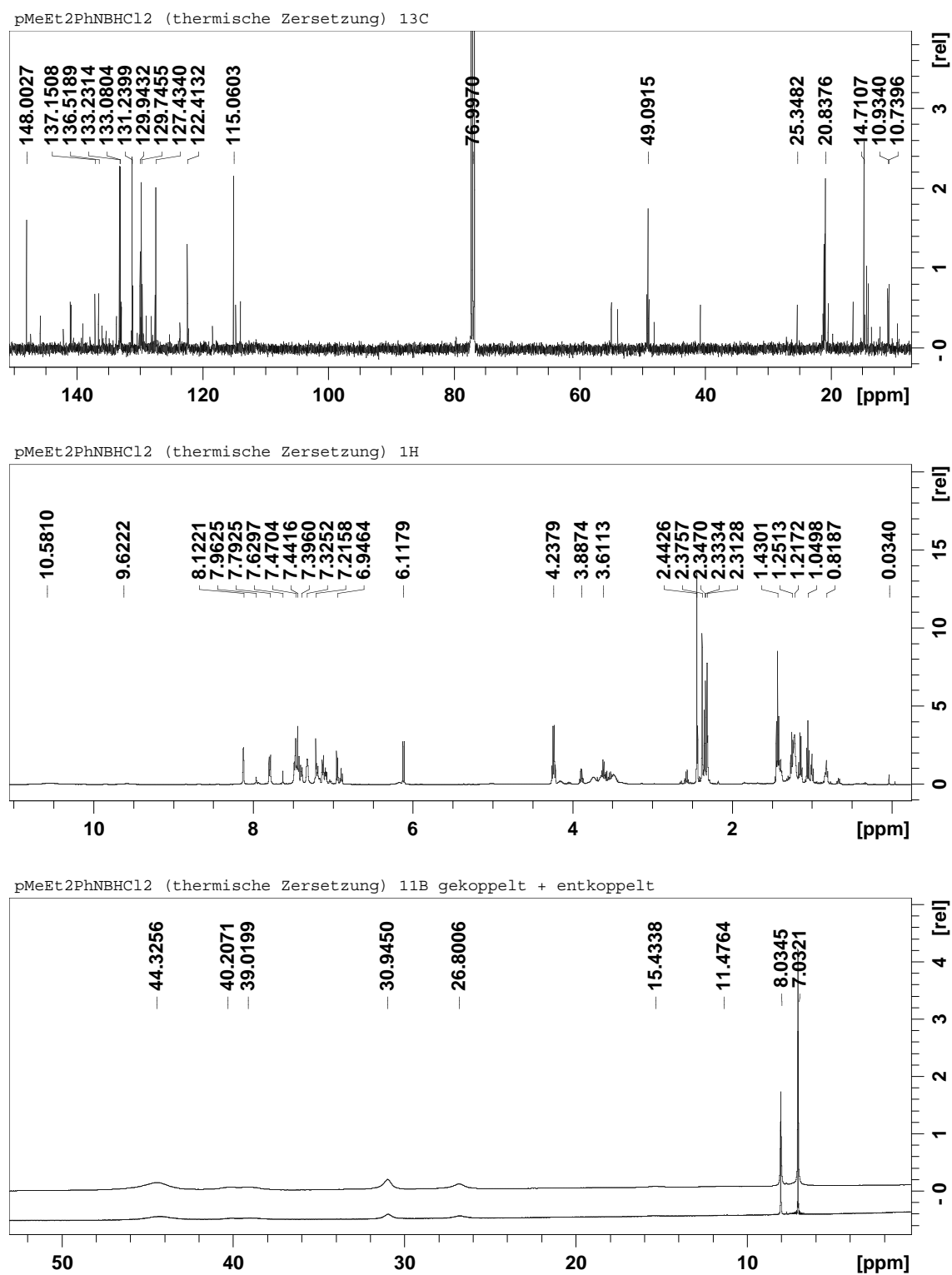
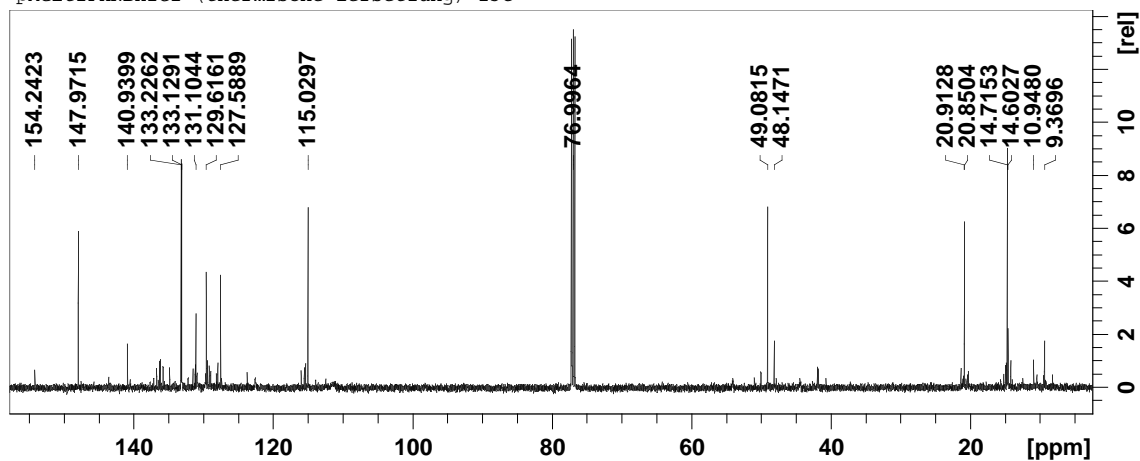
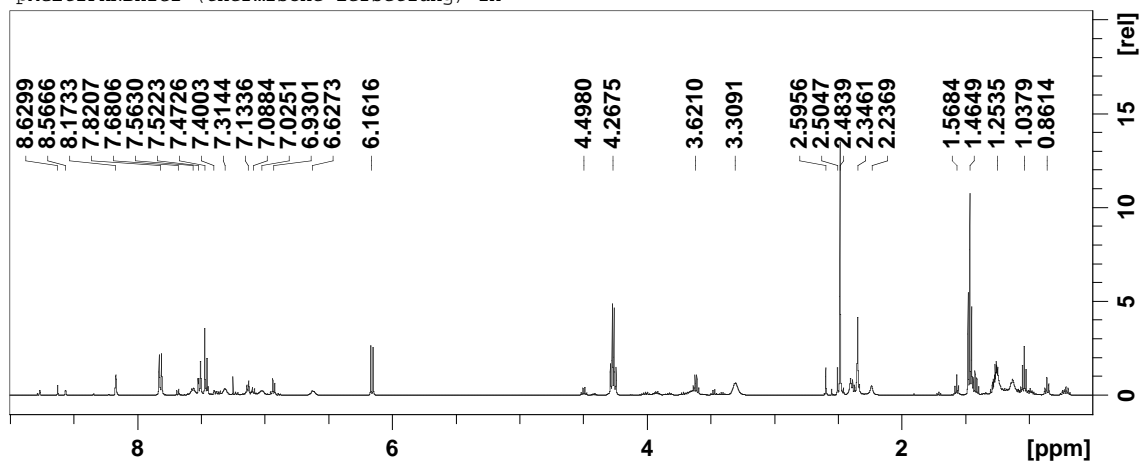
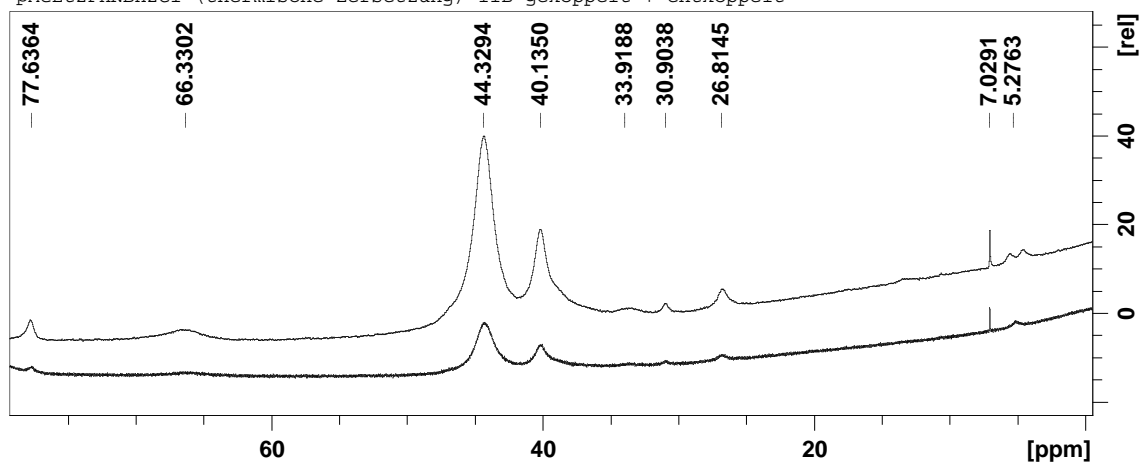


Abbildung 7.17: Produkte der thermischen Zersetzung von $\text{Et}_2(\text{p-tol})\text{NBHCl}_2$ (NMR)

pMeEt2PhNBH2Cl (thermische Zersetzung) ¹³CpMeEt2PhNBH2Cl (thermische Zersetzung) ¹HpMeEt2PhNBH2Cl (thermische Zersetzung) ¹¹B gekoppelt + entkoppeltAbbildung 7.18: Produkte der thermischen Zersetzung von Et₂(p-tol)NBH₂Cl (NMR)

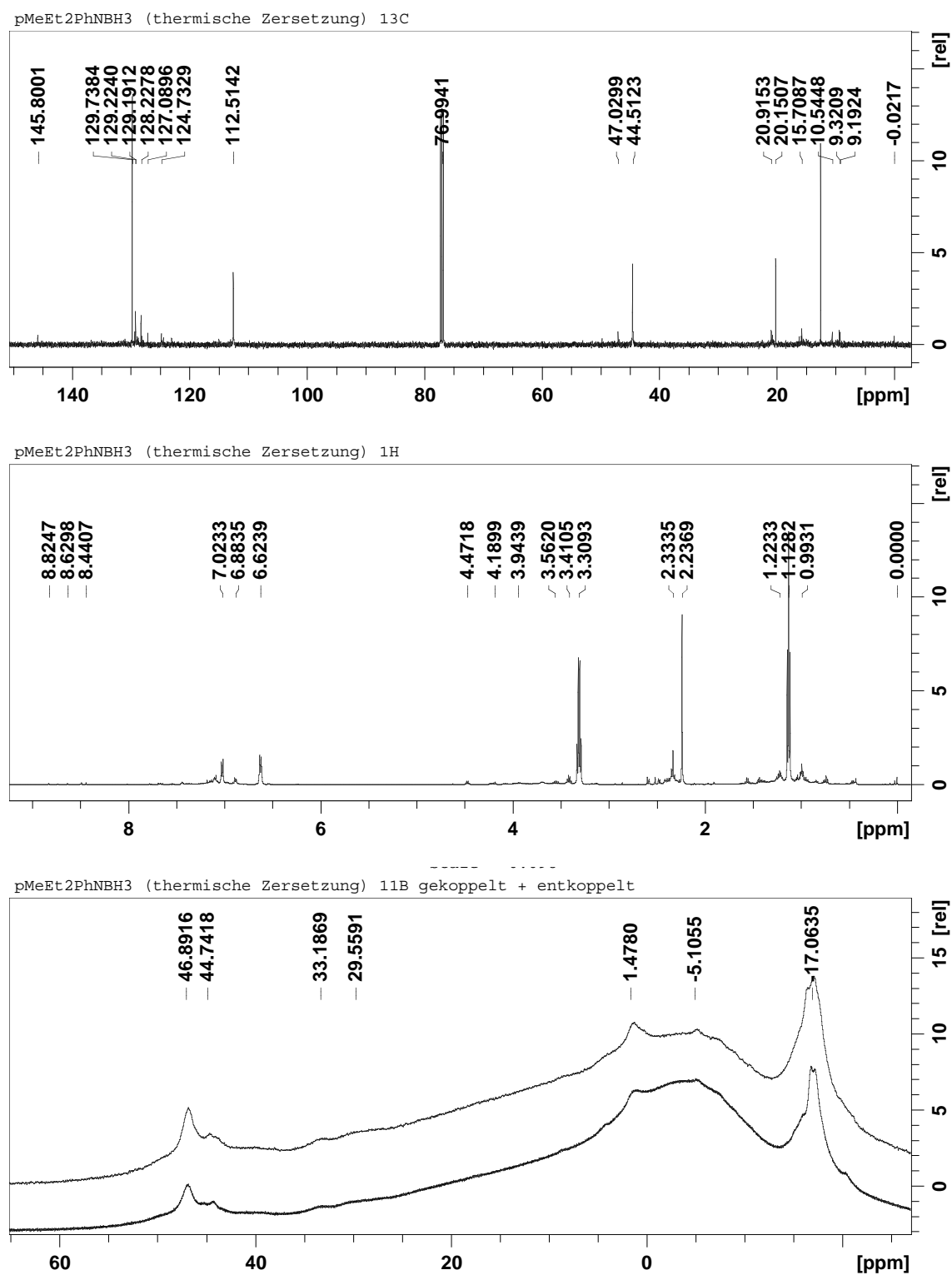
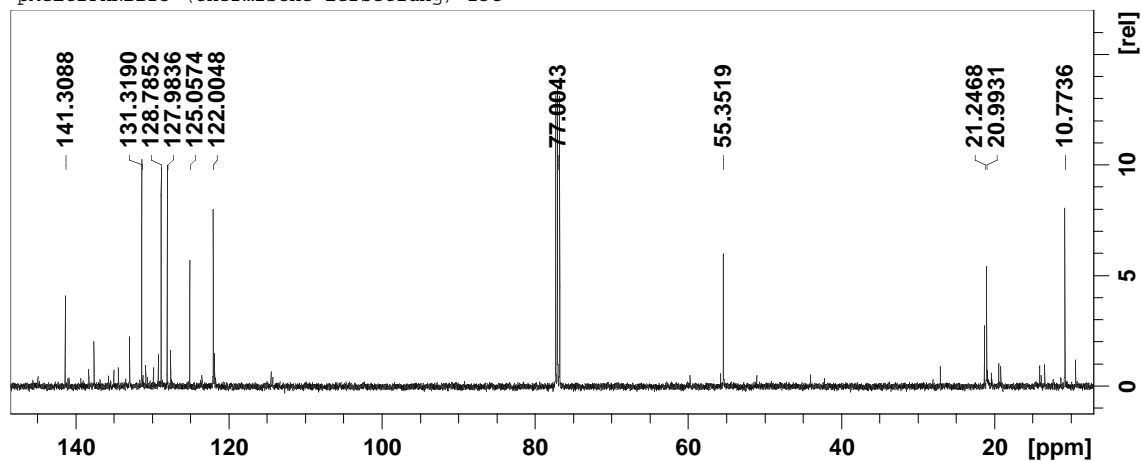
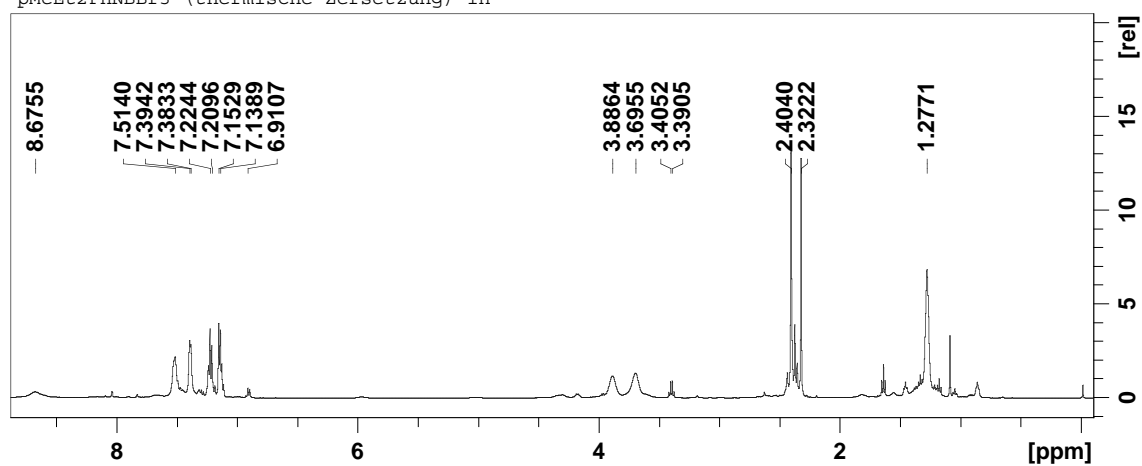
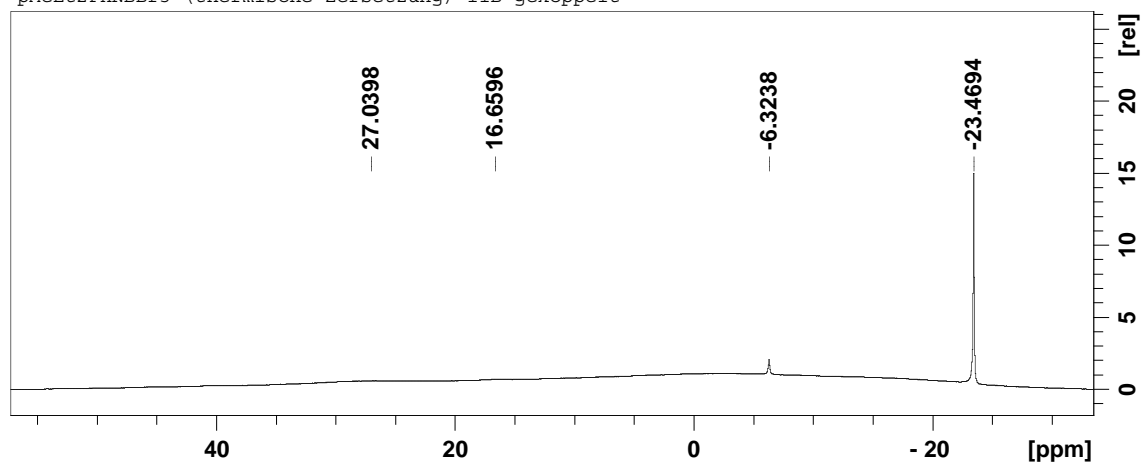
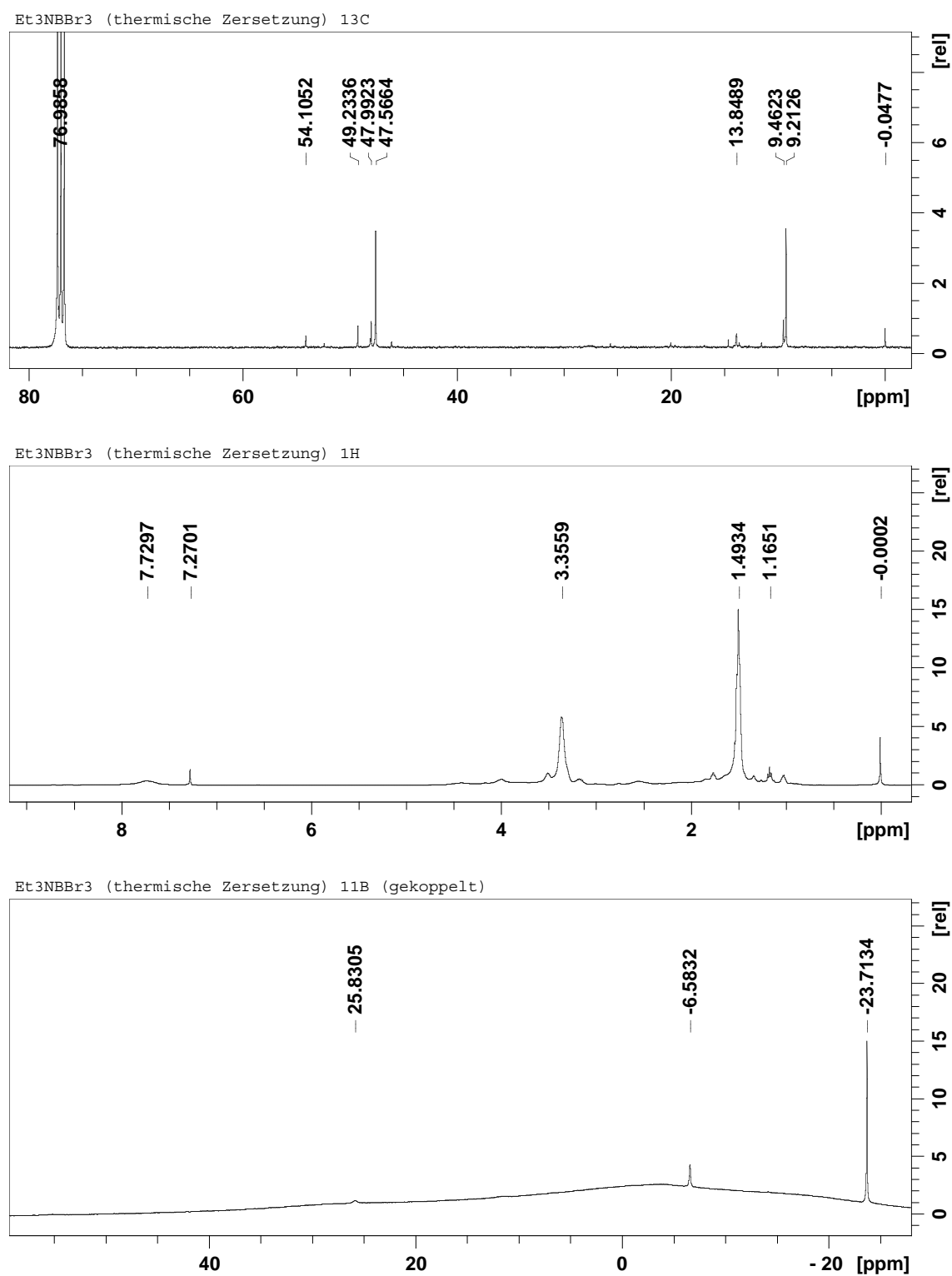
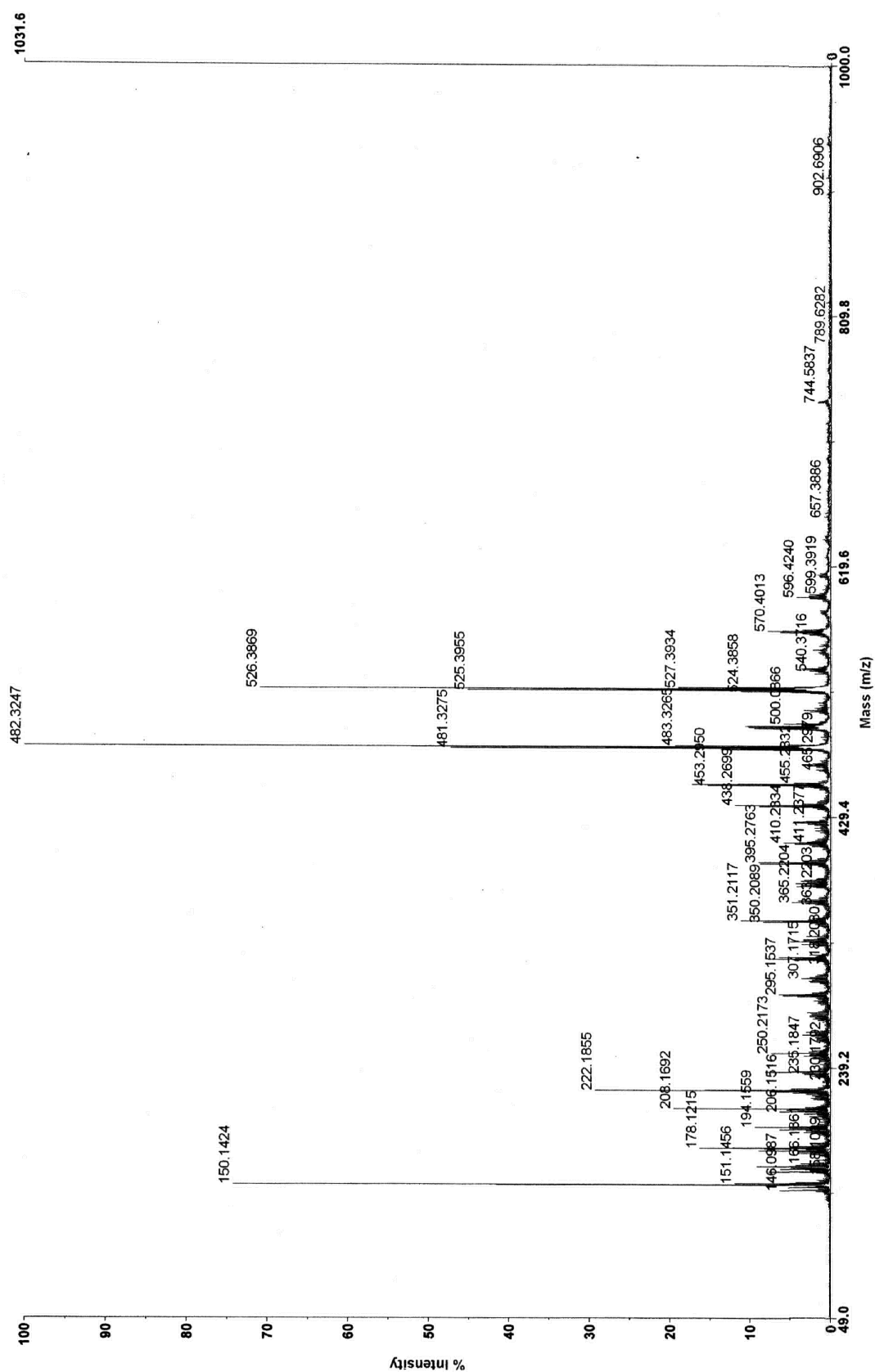


Abbildung 7.19: Produkte der thermischen Zersetzung von $\text{Et}_2(\text{p-tolyl})\text{NBH}_3$ (NMR)

pMeEt2PhNBBBr3 (thermische Zersetzung) ^{13}C pMeEt2PhNBBBr3 (thermische Zersetzung) ^1H pMeEt2PhNBBBr3 (thermische Zersetzung) ^{11}B gekoppeltAbbildung 7.20: Produkte der thermischen Zersetzung von $\text{Et}_2(\text{p-tolyl})\text{NBBBr}_3$ (NMR)

Abbildung 7.21: Produkte der thermischen Zersetzung von Et₃NBBr₃ (NMR)

Abbildung 7.22: ESI-TOF Massenspektrum der Zersetzungsprodukte von $\text{Et}_2\text{PhNBCl}_3$

7.3.2 HCl-Amin-Addukte

Tabelle 7.88: DSC-Daten der Amin-HCl-Addukte. Alle Messungen wurden mit der DSC 80 durchgeführt.

Amin	Nr.	Einwaage / mg	Heizrate / K · min ⁻¹	T _{onset} / °C	Effekt	
Et ₃ N	1	136,2	0,2	223	64,3	Zersetzung
	2	104,2	0,2	229	61,9	
	3	256,6	0,2	227	56,6	
	4	152,4	0,2	233	61,4	
	5	209,4	0,1	230	58,6	
Et ₂ PhN	1	84,1	0,1	142	43,2	HCl-Abg./Verd. Zersetzung
				218	-95,2	
	2	212,0	0,5	109	24,5	
				247	-	
	3	138,0	0,1	135	23,8	
				207	-80,2	
	4	328,6	0,1	128	21,0	
				-	-	
	5	350,7	0,1	128	22,0	
				225	ca. -90	
EtPh ₂ N	1	68,2	0,2	61	60,2	HCl-Abgabe
	2	66,8	0,5	77	74,7	
	3	39,2	0,2	83	60,5	
	4	85,7	0,2	77	63,4	
	5	54,5	1,0	84	77,1	
DABCO	1	48,7	0,2	177	1,4	HCl-Abgabe HCl-Abgabe
				203	0,6	
	2	49,0	0,2	177	1,5	
				203	0,7	
	3	33,7	0,2	175	1,6	
				204	0,7	
	4	32,7	0,2	178	1,5	
				202	0,8	
MeBzlPhN	1	47,8	0,2	108	29,7	HCl-Abg./Verd.
	2	50,3	0,2	107	26,9	
	3	60,0	0,2	106	29,2	
	4	46,0	0,2	109	26,6	
	5	47,1	0,2	109	28,9	
	6	50,0	0,5	103	27,6	
MePh ₂ N	1	46,3	0,2	68	21,6	HCl-Abgabe
	2	48,7	1,0	67	20,6	
	3	47,9	0,2	67	21,4	
	4	48,4	0,2	67	22,3	
	5	55,7	0,2	68	22,1	
Pentamethylpiperidin	1	101,0	1,0	106	29,2	HCl-Abgabe
2,6-Di(iPr)PhMe ₂ N	1	23,6	1,0	84	33	HCl-Abgabe
2,6-Di(tBu)Pyridin	1	19,9	1,0	93	25,2	HCl-Abgabe
Me ₂ -naphthylamin	1	100,7	1,0	144	-	HCl-Abgabe

7.4 Die Hydrierungsansätze

Im Folgenden sind die Details zu den Hydrierungsansätzen beschrieben, die für diese Arbeit relevant sind. Die Gesamtmenge betrug pro Ansatz 3 ml, die Menge an BCl_3 bzw. BBr_3 1 mmol. Die Dosierung des Bortrihalogenids erfolgte über 0,5 bis 1 M Stammlösungen. Die Stoffmengenverhältnisse beziehen sich auf die Molzahlen. Folgende Abkürzungen wurden verwendet: DMA: N,N-Dimethylanilin, PMA: N,N,2,4,6-Pentamethylanilin, PMP: 1,2,2,6,6-Pentamethylpiperidin, $(\text{tBu})_2\text{Py}$: 2,6-Ditertbutylpyridin, RhCOD: $[\text{Rh}(1,5\text{-Cyclooctadien})(\mu\text{-Cl})]_2$, Wilk.: Wilkinson-Katalysator, LM: Lösungsmittel, Al_2O_3 : Aluminiumoxid (Trägermaterial), C: Aktivkohle (Trägermaterial).

Tabelle 7.89: Ansätze der Einautoklavenapparatur

Ausgangsstoffe	LM	Zusatz	Gasphase	T/°C	t	Ansatz
-	Toluol		40 bar H_2	60	7d	A12
BCl_3	Toluol		40 bar H_2	60	6d	A5
Am = Et₃N						
Am BCl_3	Toluol		40 bar H_2	60	7d	A57-1
Am BCl_3	Toluol	Wilk.	40 bar H_2	60	7d	A57-2
Am + BCl_3 4:1	CH_2Cl_2		40 bar H_2	60	7d	A52-3
Am + BCl_3 4:1	CH_2Cl_2		40 bar H_2	60	8d	A51-1
Am + BCl_3 4:1	Toluol		40 bar H_2	60	7d	A50-4
Am + BCl_3 4:1	Toluol		40 bar H_2	60	8d	A52-4
Am + BCl_3 4:1	Toluol	Wilk.	40 bar H_2	60	1h	A55-4
Am + BCl_3 4:1	Toluol		40 bar H_2	60	2h	A55-5
Am + BCl_3 4:1	Toluol		40 bar H_2	60	18h	A55-3
Am + BCl_3 4:1	Toluol		40 bar H_2	60	24h	A55-2
Am = DABCO						
Am + BCl_3 3:1	Toluol		40 bar H_2	60	7d	A8
Am + BCl_3 3:1	Toluol	Wilk.	40 bar H_2	60	7d	A7
Am = Et₂PhN						
Am	Toluol-d ₈		16 bar H_2	80	7d	A27
Am	Toluol-d ₈	Wilk.	16 bar H_2	80	7d	A28
Am BCl_3	Toluol		40 bar H_2	60	7d	A57-3

Fortsetzung auf nächster Seite...

7 Anhang

Ausgangsstoffe	LM	Zusatz	Gasphase	T/°C	t	Ansatz
AmBCl ₃	Toluol	Wilk.	40 bar H ₂	60	7d	A57-4
Am + BCl ₃ 1:1	CH ₂ Cl ₂		40 bar H ₂	60	7d	A46-4
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂		15 bar H ₂	50	8d	A25
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂		15 bar H ₂	60	7d	A44
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂		40 bar H ₂	50	8d	A26
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂		40 bar H ₂	60	7d	A45
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂		40 bar H ₂	60	7d	A50-3
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂	Rh/Al ₂ O ₃	15 bar H ₂	60	7d	A37
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂	RhCOD	15 bar H ₂	60	7d	A38
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂	Pd/Al ₂ O ₃	15 bar H ₂	60	7d	A39
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂	Pt/Al ₂ O ₃	15 bar H ₂	60	7d	A40
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂	Pt/C	15 bar H ₂	60	7d	A41
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂	RuCl ₃	15 bar H ₂	60	7d	A42
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂	IrCl ₃	15 bar H ₂	60	7d	A43
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol		1 bar Ar	60	6d	A3
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol		1 bar Ar	60	7d	A52-2
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol		1 bar Ar	60	8d	A64-2
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol		4 bar H ₂	60	7d	A9
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol		15 bar H ₂	20	6d	A15
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol		15 bar H ₂	40	7d	A22
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol		15 bar H ₂	70	8d	A23
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol		16 bar H ₂	60	7d	A11
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol		17 bar H ₂	80	7d	A19
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol		40 bar H ₂	60	23h	A49-1
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol		40 bar H ₂	60	47h	A49-2
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol		40 bar H ₂	60	71h	A49-3
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol		40 bar H ₂	60	5d	A2
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol		40 bar H ₂	60	7d	A50-1
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol		40 bar H ₂	60	7d	A50-2
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol		40 bar D ₂	60	7d	A63
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol		40 bar D ₂	60	8d	A64-1
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol	Wilk.	15 bar H ₂	70	8d	A24
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol	Wilk.	17 bar H ₂	40	7d	A21
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol	Wilk.	17 bar H ₂	60	7d	A29
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol	Wilk.	17 bar H ₂	80	7d	A20
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol	Wilk.	40 bar H ₂	60	5d	A1
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol	Wilk.	40 bar H ₂	60	1h	A56-1
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol	Wilk.	40 bar H ₂	60	2h	A56-2
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol	Wilk.	40 bar H ₂	60	4h	A56-3
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol	Wilk.	40 bar H ₂	60	24h	A56-4
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol	Wilk.	40 bar H ₂	60	215h	A54-1
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol	Wilk.	40 bar H ₂	60	93h	A54-2
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol	Wilk.	40 bar H ₂	60	65h	A54-3
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol	Wilk.	40 bar H ₂	60	24,5h	A54-4
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol-d ₈		40 bar H ₂	60	7d	A10

Fortsetzung auf nächster Seite...

Ausgangsstoffe	LM	Zusatz	Gasphase	T/°C	t	Ansatz
Am + BCl ₃ 4:1	CDCl ₃		1 bar Ar	60	8d	A66-1
Am + BCl ₃ 4:1	CDCl ₃	Wilk.	1 bar Ar	60	8d	A66-2
Am + BCl ₃ 4:1	CDCl ₃		40 bar D ₂	60	8d	A66-3
Am + BCl ₃ 4:1	CDCl ₃	Wilk.	40 bar D ₂	60	8d	A66-4
AmHBCl ₄ + Am 3:1	CH ₂ Cl ₂		40 bar H ₂	60	8d	A51-2
Am = pMe-Et₂PhN						
AmBCl ₃	CDCl ₃		40 bar H ₂	60	7d	A59-2
AmBCl ₃	Toluol		40 bar H ₂	60	7d	A59-1
Am + AmBCl ₃ 1,3:1	Toluol	AlCl ₃	40 bar H ₂	60	7d	A67-1
Am + AmBCl ₃ 1,3:1	Toluol	P1-Ni	40 bar H ₂	60	7d	A67-2
Am + AmBCl ₃ 1,3:1	Toluol	AlCl ₃ /P1-Ni	40 bar H ₂	60	7d	A67-3
Am + AmBCl ₃ 1,3:1	Toluol	Pd(PPh ₃) ₄	40 bar H ₂	60	7d	A67-4
Am + AmBCl ₃ 3:1	CH ₂ Cl ₂		40 bar H ₂	60	7d	A58-3
Am + AmBCl ₃ 3:1	CH ₂ Cl ₂		40 bar H ₂	60	7d	A58-4
Am + AmBCl ₃ 3:1	CDCl ₃		40 bar H ₂	60	7d	A59-3
Am + AmBCl ₃ 3:1	Toluol		40 bar H ₂	60	16h	A60-1
Am + AmBCl ₃ 3:1	Toluol		40 bar H ₂	60	25h	A60-2
Am + AmBCl ₃ 3:1	Toluol		40 bar H ₂	60	50h	A60-3
Am + AmBCl ₃ 3:1	Toluol		40 bar H ₂	60	69h	A60-4
Am + AmBCl ₃ 3:1	Toluol		40 bar H ₂	60	7d	A58-1
Am + AmBCl ₃ 3:1	Toluol	Wilk.	40 bar H ₂	60	7d	A58-2
Am + AmBCl ₃ 3:1	Toluol	P1-Ni	40 bar H ₂	60	7d	A68-1
Am + AmBCl ₃ 3:1	Toluol	P1-Ni	40 bar H ₂	60	7d	A68-2
Am + AmBCl ₃ 3:1	Toluol	P1-Ni	1 bar Ar	60	7d	A68-3
Am + AmBCl ₃ 3:1	Toluol	P1-Ni	1 bar Ar	60	7d	A68-4
Am + AmBCl ₃ 3:1		SbCl ₅	40 bar H ₂	60	7d	A70-2
Am + AmBCl ₃ 3:1		SbCl ₅	40 bar H ₂	60	7d	A70-3
Am + AmBCl ₃ 3:1		SbCl ₅ /P1-Ni	40 bar H ₂	60	7d	A70-1
Am + AmBCl ₃ 3:1		SbCl ₅	1 bar Ar	60	7d	A70-4
BCl ₃ + AmBCl ₃ 3:1	Toluol		40 bar H ₂	60	7d	A59-4
Am + AmBBr ₃ 3:1	Toluol-d ₈		40 bar H ₂	60	1d	A61-1
Am + AmBBr ₃ 3:1	CDCl ₃		40 bar H ₂	60	1d	A61-2
Am + AmBBr ₃ 3:1	Toluol-d ₈	Wilk.	40 bar H ₂	60	1d	A62-3
Am + AmBBr ₃ 3:1	CDCl ₃	Wilk.	40 bar H ₂	60	1d	A62-4
Am = pBr-Et₂PhN						
Am + AmBCl ₃ 3:1	CDCl ₃	P1-Ni	40 bar H ₂	60	7d	A69-1
Am + AmBCl ₃ 3:1	CDCl ₃	P1-Ni	40 bar H ₂	60	7d	A69-2

Fortsetzung auf nächster Seite...

7 Anhang

Ausgangsstoffe	LM	Zusatz	Gasphase	T/°C	t	Ansatz
Am = PMA						
Am + AmBCl ₃ 3:1	Toluol	Wilk.	40 bar D ₂	60	6d	A65-1
Am + AmBCl ₃ 3:1	Toluol-d ₈		40 bar H ₂	60	6d	A62-1
Am + AmBCl ₃ 3:1	CDCl ₃		40 bar H ₂	60	6d	A62-2
Am + AmBBr ₃ 3:1	Toluol	Wilk.	40 bar D ₂	60	6d	A65-2
Am + AmBBr ₃ 3:1	Toluol-d ₈		40 bar H ₂	60	6d	A62-3
Am + AmBBr ₃ 3:1	CDCl ₃		40 bar H ₂	60	6d	A62-4
Am = MeBzlPhN						
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol		40 bar H ₂	60	6d	A4
Am + BCl ₃ 4:1	Toluol		42 bar H ₂	60	6d	A30
Am = EtPh ₂ N						
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂		15 bar H ₂	60	7d	A32
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂		16 bar H ₂	60	7d	A35
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂		40 bar H ₂	60	7d	A31
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂		40 bar H ₂	60	8d	A51-3
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂	Wilk.	16 bar H ₂	60	7d	A34
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂	Wilk.	40 bar H ₂	60	7d	A33
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂	Wilk.	40 bar H ₂	60	7d	A36
Am = Ph ₃ N						
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂		40 bar H ₂	60	8d	A51-4
Am + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂		40 bar H ₂	60	8d	A53-1
weitere Amine						
MePh ₂ N + BCl ₃ 4:1	Toluol		40 bar H ₂	60	6d	A6
(o-iPr) ₂ DMA + BCl ₃ 2,2:1	CH ₂ Cl ₂		40 bar H ₂	60	7d	A46-2
PMP + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂		40 bar H ₂	60	7d	A46-3

Tabelle 7.90: Ansätze der Zweiautoklavenapparatur

Ausgangsstoffe	Lösungsmittel	Zusatz	Gasphase	T/°C	Rktzeit	Ansatz
PMA + PMABCl ₃ 3:1	-	P1-Ni	40 bar H ₂	60	12h	A105
PMA + BCl ₃ 4:1	Toluol	P1-Ni	40 bar H ₂	60	1h	A83
PMA + BCl ₃ 4:1	Toluol	P1-Ni	40 bar H ₂	60	1,5h	A80
PMA + BCl ₃ 4:1	Toluol	P1-Ni	40 bar H ₂	60	2h	A84
PMA + BCl ₃ 4:1	Toluol	P1-Ni	40 bar H ₂	60	3h	A75
PMA + BCl ₃ 4:1	Toluol	P1-Ni	40 bar H ₂	60	6h	A82

Fortsetzung auf nächster Seite...

Ausgangsstoffe	Lösungsmittel	Zusatz	Gasphase	T/°C	t	Ansatz
PMA + BCl ₃ 4:1	Toluol	P1-Ni	40 bar H ₂	60	24h	A79
PMA + BCl ₃ 4:1	Toluol	P1-Ni	40 bar H ₂	60	48h	A85
PMA + BCl ₃ 4:1	Toluol	P1-Ni	40 bar H ₂	60	72h	A72
PMA + BCl ₃ 4:1	Toluol	P1-Ni	40 bar H ₂	60	96h	A81
PMA + BCl ₃ 4:1	Toluol	P1-Ni/IrCl ₃	40 bar H ₂	25	3d	A102
PMA + BCl ₃ 4:1	Toluol	P1-Ni/IrCl ₃	40 bar H ₂	60	3d	A101

Tabelle 7.91: Schlenkansätze

Ausgangsstoffe	Lösungsmittel	Gasphase	T/°C	Zeit	Ansatz
Et ₃ N + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂	1 bar Ar	40	8d	S1-2
Et ₃ N + BCl ₃ 4:1	Toluol	1 bar Ar	40	7d	S2-1
Et ₃ N + BCl ₃ 4:1	Toluol	1 bar Ar	40	8d	S1-1
Et ₃ N + BCl ₃ 4:1	Toluol-d ₈	1 bar Ar	40	7d	S2-2
Et ₂ PhN + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂	1 bar Ar	60	7d	A46-4b
Et ₂ PhN + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂	1 bar Ar	40	8d	S1-4
Et ₂ PhN + BCl ₃ 4:1	Toluol	1 bar H ₂	60	7d	A13
Et ₂ PhN + BCl ₃ 4:1	Toluol	1 bar H ₂	60	5d	A18
Et ₂ PhN + BCl ₃ 4:1	Toluol	1 bar Ar	60	7d	S2-3
Et ₂ PhN + BCl ₃ 4:1	Toluol	1 bar Ar	40	8d	S1-3
Et ₂ PhN + BCl ₃ 4:1	Toluol-d ₈	1 bar Ar	60	7d	S2-4
Am = pMeEt ₂ PhN					
Am + AmBCl ₃ 3:1	CDCl ₃	1 bar Ar	60	7d	S3
Am + AmBBr ₃ 3:1	CDCl ₃	1 bar Ar	60	1d	S4-1
Am + AmBBr ₃ 3:1	Toluol-d ₈	1 bar Ar	60	1d	S4-2
(tBu) ₂ Py + BCl ₃ 2:1	CH ₂ Cl ₂	1 bar Ar	60	7d	A46-1b
(o-iPr) ₂ DMA + BCl ₃ 2,2:1	CH ₂ Cl ₂	1 bar Ar	60	7d	A46-2b
PMP + BCl ₃ 4:1	CH ₂ Cl ₂	1 bar Ar	60	7d	A46-3b

8 Literaturverzeichnis

- [1] J. Baumann, F. Baitalow, G. Wolf. *Thermochim. Acta* **430**, 9–14 (2005).
- [2] A. C. Stowe, W. J. Shaw, J. C. Linehan, B. Schmid, T. Autrey. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1831–6 (2007).
- [3] R. Schellenberg, J. Kriehme, G. Wolf. *Thermochim. Acta* **457**, 103–8 (2007).
- [4] J. S. Wang, R. A. Geanangel. *Inorg. Chim. Acta* **148**, 185–90 (1988).
- [5] A. Gutowska, L. Li, Y. Shin, C. M. Wang, X. S. Li, J. C. Linehan, R. S. Smith, B. D. Kay, B. Schmid, W. Shaw, M. Gutowski, T. Autrey. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 3578–82 (2005).
- [6] M. E. Bluhm, M. G. Bradley, R. Butterick III, U. Kusari, L. G. Sneddon. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 7748–9 (2006).
- [7] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners. *Chem. Commun.* **11**, 962–3 (2001).
- [8] M. C. Denney, V. Pons, T. J. Hebden, D. M. Heinekey, K. I. Goldberg. *J. Am. Chem. Soc.* **128**(37), 12048–9 (2006).
- [9] X. Yang, M. B. Hall. *J. Am. Chem. Soc.* **130**(6), 1798–9 (2008).
- [10] X. Yang, M. B. Hall. *J. Organomet. Chem.* **694**(17), 2831–8 (2009).
- [11] F. H. Stephens, R. T. Baker, M. H. Matus, D. J. Grant, D. A. Dixon. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 746–9 (2007).
- [12] R. Schellenberg. *Thermochemische Untersuchungen an Hexahydroborazin*. Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg (2006).

- [13] P. V. Ramachandran, P. D. Gagare. *Inorg. Chem.* **46**, 7810–7 (2007).
- [14] B. L. Davis, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, M. H. Matus, B. Scott, F. H. Stephens. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 6812–6 (2009).
- [15] S. Hausdorf, F. Baitalow, G. Wolf, F. O. R. L. Mertens. *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 608–14 (2008).
- [16] Jenkner, H. (1963). US Patent, US 3103416, Kali Chemie AG, Hannover.
- [17] S. Ratajczak. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **3**, 487–8 (1960).
- [18] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople. *Gaussian 03, Revision D.02*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, (2004).
- [19] L. G. Sneddon. *DOE Annual Hydrogen Program Review* (2009).
- [20] S. G. Shore, K. W. Boeddeker. *Inorg. Chem.* **3(6)**, 914–5 (1964).
- [21] H. D. Batha, C. D. Good, J. P. Faust. *J. Appl. Chem.* **14**, 257–61 (1964).
- [22] J. H. Murib, D. Horvitz, C. A. Bonecutter. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **4(4)**, 273–80 (1965).

- [23] F. M. Taylor, J. D. (1961). Brit. Patent, GB 861760, Imperial Chemical Industries Ltd.
- [24] R. D. W. Kemmitt, R. H. Nuttall, D. W. A. Sharp. *Imp. Coll., London, J. Chem. Soc.* 46-50 (1960).
- [25] J. R. Blackborow, J. C. Lockhart. *J. Chem. Soc. (A)* **5**, 816-9 (1969).
- [26] R. C. Osthoff, C. A. Brown, F. H. Clarke. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4045-6 (1951).
- [27] G. E. Ryschkewitsch, W. J. Rademaker. *J. Magn. Res.* **1**, 584-8 (1969).
- [28] J. R. Blackborow, S. M. N. Hill, S. Kumar. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **4**, 411-5 (1974).
- [29] P. H. Clippard, J. C. Hanson, R. C. Taylor. *J. Cryst. Mol. Struct.* **1**, 363-71 (1971).
- [30] K. Iijima, S. Shibata. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53**, 1908-13 (1980).
- [31] A. Fox, J. S. Hartman, R. E. Humphries. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **7**, 1275-83 (1982).
- [32] J. R. Blackborow. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **20**, 2139-42 (1973).
- [33] J. R. Blackborow. *J. Magn. Res.* **18**, 107-12 (1975).
- [34] K. D. Summerhays, S. K. Pollack, R. W. Taft, W. J. Hehre. *J. Am. Chem. Soc.* **99(14)**, 4585-7 (1977).
- [35] B. D. Rowsell, R. J. Gillespie, G. L. Heard. *Inorg. Chem.* **38**, 4659-62 (1999).
- [36] F. Bessac, G. Frenking. *Inorg. Chem.* **42**, 7990-4 (2003).
- [37] J. J. Harris, B. Rudner. *Inorg. Chem.* **8(6)**, 1258-62 (1969).
- [38] H. Nöth, P. Schweizer, F. Ziegelgänsberger. *Chem. Ber.* **99(4)**, 1089-95 (1966).
- [39] I. M. Butcher, W. Gerrard. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 823-9 (1965).

- [40] M. Couturier, J. L. Tucker, B. M. Andresen, P. Dubé, J. T. Negri. *Org. Lett.* **3(3)**, 465–7 (2001).
- [41] C. Camacho, M. A. Paz-Sandoval, R. Contreras. *Polyhedron* **5(11)**, 1723–32 (1986).
- [42] S. S. Krishnamurthi, M. F. Lappert. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7**, 919–25 (1971).
- [43] R. G. Jones, C. R. Kinney. *J. Am. Chem. Soc.* **61(6)**, 1378–81 (1939).
- [44] J. N. G. Faulks, N. N. Greenwood, J. H. Morris. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 329–33 (1967).
- [45] W. H. Myers, G. E. Ryschkewitsch, M. A. Mathur, R. W. King. *Inorg. Chem.* **14(12)**, 2874–81 (1975).
- [46] C. K. Reddy, M. Periasamy. *Tetrahedron Lett.* **48(38)**, 8329–36 (1992).
- [47] H. C. Brown, J. A. Sikorski. *Organometallics* **1**, 28–37 (1982).
- [48] A. M. Salunkhe, E. R. Burkhardt. *Tetrahedron Lett.* **38(9)**, 1519–22 (1997).
- [49] H. S. Wilkinson, G. J. Tanoury, S. A. Wald, C. H. Senanayake. *Org. Proc. Res. Dev.* **6**, 146–8 (2002).
- [50] J. Chen, K. A. Wayman, M. A. Belshe, M. DiMare. *J. Org. Chem.* **59**, 523–7 (1994).
- [51] J. M. Clay, E. Vedejs. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 5766–7 (2005).
- [52] H. C. Brown, J. V. B. Kanth, P. V. Dalvi, M. Zaidlewicz. *J. Org. Chem.* **65**, 4655–61 (2000).
- [53] H. C. Brown, M. Zaidlewicz, P. V. Dalvi. *Organometallics* **17**, 4202–5 (1998).
- [54] H. C. Brown, J. Chandrasekharan. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1863–5 (1984).
- [55] Y. Suseela, A. S. B. Prasad, M. Periasamy. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **6**, 446–7 (1990).
- [56] C. Narayana, S. Padmanabhan, G. W. Kabalka. *Tetrahedron Lett.* **31(48)**, 6977–8 (1990).

- [57] N. A. Sezgi, T. Dogu, H. Ö. Özbelge. *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 5537–40 (1997).
- [58] S. J. Harris, J. Kiefer, Q. Zhang, A. Schoene, K. Lee. *J. Electrochem. Soc.* **145**(9), 3203–11 (1998).
- [59] S. Zhang, Y. Zhang, C. Y. Wang, Q. S. Li. *Chem. Phys. Lett.* **373**, 1–7 (2003).
- [60] S. D. Rockwood, J. W. Hudson. *Chem. Phys. Lett.* **34**(3), 542–5 (1975).
- [61] E. C. Ashby, W. E. Foster. *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3407–8 (1962).
- [62] P. A. Chase, G. C. Welch, T. Jurca, D. W. Stephan. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 8050–3 (2007).
- [63] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan. *Science* **314**, 1124–6 (2006).
- [64] G. C. Welch, D. W. Stephan. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 1880–1 (2007).
- [65] V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskelä, T. Repo, B. Rieger. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 6001–3 (2008).
- [66] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, T. Soos, I. Papai. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 2435–8 (2008).
- [67] N. Millot, C. C. Santini, B. Fenet, J. M. Basset. *Eur. J. Inorg. Chem.* **12**, 3328–35 (2002).
- [68] A. Di Saverio, F. Focante, I. Camurati, L. Resconi, T. Beringhelli, G. D’Alfonso, D. Donghi, D. Maggioni, P. Mercandelli, A. Sironi. *Inorg. Chem.* **44**, 5030–41 (2005).
- [69] S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 2201–37 (2004).
- [70] Z. Zhou, G. Facey, B. R. James, H. Alper. *Organometallics* **15**, 2496–503 (1996).

- [71] J. W. Raebiger, A. Miedaner, C. J. Curtis, S. M. Miller, O. P. Anderson, D. L. DuBois. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5502–14 (2004).
- [72] P. Kripylo, J. Hamann, M. Dinse, E. Ahmed, R. Mabrokah. *J. Prakt. Chem.* **334**, 105–13 (1992).
- [73] D. L. DuBois, D. M. Blake, A. Miedaner, C. J. Curtis, M. R. DuBois, J. A. Franz, J. C. Linehan. *Organometallics* **25**, 4414–19 (2006).
- [74] T. Fujii, Y. Higashino, Y. Saito. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **4**, 517–20 (1993).
- [75] M. E. Sloan, T. J. Clark, I. Manners. *Inorg. Chem.* **48**, 2429–35 (2009).
- [76] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9424–34 (2003).
- [77] V. Majer, V. Svoboda. *Enthalpy of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation*. Blackwell Scientific Publications, Oxford UK, (1985).
- [78] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. D. M. C. Ribeiro da Silva, M. F. B. N. Monteiro, M. L. A. C. N. Gomes, J. G. Chickos, A. P. Smith, J. F. Liebmann. *Struct. Chem.* **7**, 367–73 (1996).
- [79] W. V. Steele. *J. Chem. Thermodynamics* **10**, 441–4 (1978).
- [80] W. E. Acree Jr. *Thermochim. Acta* **219(1-2)**, 97–104 (1993).
- [81] I. Barin. *Thermochemical Data of Pure Substances, Part 1*. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, (1993).
- [82] M. Frenkel, G. J. Kabo, K. N. Marsh, G. N. Roganov, R. C. Wilhoit. *Thermodynamics of Organic Compounds in the Gas State, Vol. 2*. Taylor & Francis, Inc., (1994).
- [83] M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, A. N. Syverud. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14(1)**, 1–1865 (1985).

- [84] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselman. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 2nd Ed.* Springer-Verlag Berlin, (1991).
- [85] G. V. Evseeva, L. V. Zenkevich. *Vestnik Moskovs. Univ., Seriya 2: Khimiya* **15(3)**, 359–60 (1974).
- [86] J. J. Bartel, J. E. Callanan, E. F. Westrum Jr. *J. Chem. Thermodynamics* **12**, 753–60 (1980).
- [87] J. W. Wilson. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **10**, 890–3 (1976).
- [88] J. Lubkowski, J. Blazejowski. *Thermochim. Acta* **157**, 259–277 (1990).
- [89] P. Dokurno, J. Lubkowski, J. Blazejowski. *Thermochim. Acta* **165**, 31–48 (1990).
- [90] J. Lubkowski, J. Blazejowski. *Thermochim. Acta* **121**, 413–36 (1987).
- [91] M. D. Allendorf, C. F. Melius. *J. Phys. Chem. A* **101**, 2670–80 (1997).
- [92] H. K. Hall Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5441–4 (1957).
- [93] F. Aufaivre, M. Dantonnet, M. L. Dondon. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **12**, 3566–72 (1965).
- [94] A. C. Grechin, H. J. Buschmann, E. Schollmeyer. *Thermochim. Acta* **449**, 67–72 (2006).
- [95] A. J. Hoefnagel, M. A. Hoefnagel, B. M. Wepster. *J. Org. Chem.* **46(21)**, 4209–11 (1981).
- [96] S. Jacubert, J. Grosbois, J. M. Verdier. (1984). Europ. Patent, EP 102293, Rhone-Poulenc Specialites Chimiques, Fr.
- [97] F. A. Makhmutov, R. N. Mishkin, M. G. Shebarshinova. (2005). Russ. Patent, RU 2266293 C1, Forschungszentrum für Ökologische und Medizinische Chemie GmbH.
- [98] I. N. Jung, B. R. Yoo, J. S. Han, W. Lim. (1999). US Patent, US 5965762 A, Korea Institute of Science and Technology (Seoul, KR).

- [99] H. E. Ulmer, D. Pickens, F. J. Rahl, P. A. Lefrancois. (1982). US Patent, US 4407783, Allied Corporation, Morris Township, Morris County, N. J.
- [100] G. Simon, M. Lefort. *J. Organomet. Chem.* **206**, 279–86 (1981).
- [101] U. Pätzold, G. Roewer, U. Herzog. *J. Organomet. Chem.* **508**, 147–52 (1996).
- [102] W. Sundermeyer, H. Liesenhoff. (2002). US Patent, US 6482381B1, Degussa AG.
- [103] J. Schuler. (1996). Europ. Patent, EP 0714900A2, Hüls AG.
- [104] S. Holl, S. Mohsseni-Ala, C. Bauch. (2008). Dt. Patent, DE 119505, REV Renewable Energy Ventures, Inc., Zug, CH.
- [105] V. A. Williams, D. M. Ritter. *Inorg. Chem.* **24**, 3278–80 (1985).
- [106] R. Soundararajan, D. S. Matteson. *Organometallics* **14**, 4157–66 (1995).
- [107] J. E. Drake, N. Goddard. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **4(7)**, 385–8 (1968).
- [108] M. A. Esteruelas, J. Herrero, F. M. Lopez, M. Martin, L. A. Oro. *Organometallics* **18**, 1110–2 (1999).
- [109] H. Imai, T. Nishiguchi, M. Tanaka, K. Fukuzumi. *J. Org. Chem.* **42**, 2309–13 (1977).
- [110] A. J. Vanderwielen, M. A. Ring. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8(4)**, 421–2 (1972).
- [111] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley Verlag, (1999).
- [112] M. Born, J. Oppenheimer. *Ann. Physik* **84**, 109 (1927).
- [113] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, B864–71 (1964).
- [114] W. Kohn, L. J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133–8 (1965).
- [115] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch. *J. Phys. Chem.* **98(45)**, 11623–7 (1994).
- [116] A. D. Becke. *Phys. Rev. A* **38(6)**, 3098–100 (1988).
- [117] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. *Phys. Rev. B* **37**, 785–9 (1988).

- [118] W. R. Wadt, P. J. Hay. *J. Chem. Phys.* **82**, 284–98 (1985).
- [119] H. B. Schlegel. *J. Comp. Chem.* **3**, 214–18 (1982).
- [120] H. B. Schlegel. *Theor. Chim. Acta* **66**, 333–40 (1984).
- [121] P. Csaszar, P. Pulay. *J. Mol. Struct.* **114**, 31–4 (1984).
- [122] G. B. Bacskay. *Chem. Phys.* **61(3)**, 385–404 (1981).
- [123] C. Peng, P. Ayala, H. B. Schlegel. *J. Comp. Chem.* **17(1)**, 49–56 (1996).
- [124] C. Peng, H. B. Schlegel. *Israel J. Chem.* **33(4)**, 449–54 (1994).
- [125] K. Fukui. *J. Phys. Chem.* **74(23)**, 4161–3 (1970).
- [126] K. Fukui. *Acc. Chem. Res.* **14(12)**, 363–8 (1981).
- [127] X. He, L. Fusti-Molnar, K. M. Merz Jr. *J. Phys. Chem. A* **113(37)**, 10096–103 (2009).
- [128] I. Raabe, D. Himmel, I. Krossing. *J. Phys. Chem. A* **111(50)**, 13209–17 (2007).
- [129] S. Sekusak, G. Frenking. *J. Mol. Struct.* **541**, 17–29 (2001).
- [130] L. A. Curtiss, P. C. Redfern. *J. Chem. Phys.* **110(10)**, 4703–9 (1999).
- [131] L. A. Curtiss, P. C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov, J. A. Pople. *J. Chem. Phys.* **110**, 4703–9 (1999).
- [132] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, P. C. Redfern, V. Rassolov, J. A. Pople. *J. Chem. Phys.* **109(18)**, 7764–76 (1998).
- [133] Chr. Møller, M. S. Plesset. *Phys. Rev.* **46**, 618–22 (1934).
- [134] G. Vignale, M. Rasolt. *Phys. Rev. Lett.* **59(20)**, 2360–3 (1987).
- [135] F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J. H. van Lenthe. *Chem. Rev.* **94(7)**, 1873–85 (1994).
- [136] F. London. *J. Phys. Radium (Paris)* **8**, 397–409 (1937).

- [137] J. Gauss. *J. Chem. Phys.* **99(5)**, 3629–43 (1993).
- [138] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay. *J. Am. Chem. Soc.* **112(23)**, 8251–60 (1990).
- [139] A. K. Rajagopal, J. Callaway. *Phys. Rev. B* **7**, 1912–9 (1973).
- [140] R. Ditchfield. *Mol. Phys.* **27**, 789–807 (1974).
- [141] H. Nöth, B. Wrackmeyer. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York (1978).
- [142] J. Forrest, D. A. Liddell, S. H. Tucker. *J. Am. Chem. Soc.* 454-6 (1946) .
- [143] C. A. Brown. *J. Org. Chem.* **35(6)**, 1900–4 (1970).
- [144] T. M. Gilbert. *J. Phys. Chem.* **108**, 2550–4 (2004).
- [145] A. D. Boese, J. M. L. Martin, N. C. Handy. *J. Chem. Phys.* **119(6)**, 3005–14 (2003).
- [146] A. P. Scott, L. Radom. *J. Phys. Chem.* **100**, 16502–13 (1996).
- [147] M. A. Palafox. *J. Phys. Chem. A* **103**, 11366–77 (1999).
- [148] M. A. Palafox. *Int. J. Quant. Chem.* **77(3)**, 661–84 (2000).
- [149] H. Yoshida, L. Takeda, J. Okamura, A. Ehara, H. Matsuura. *J. Phys. Chem. A* **106**, 3580–6 (2002).
- [150] J. R. Cheeseman, G. W. Trucks, T. A. Keith M. J. Frisch. *J. Chem. Phys.* **104**, 5497–509 (1996).
- [151] S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi. *Chem. Phys.* **55**, 117–29 (1981).
- [152] S. Miertus, J. Tomasi. *Chem. Phys.* **65**, 239–45 (1982).
- [153] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi. *Chem. Phys. Lett.* **255**, 327–335 (1996).
- [154] R. Cammi, B. Mennucci, J. Tomasi. *J. Chem. Phys.* **110(16)**, 7627–38 (1999).

- [155] A. Roine. *Outokumpu HSC Chemistry for Windows*, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical® Database, Version 4.0, Outokumpu Research Oy, P.O. Box 60, FIN-28-101 Pori, Finland, June 30, 1999.
- [156] B. W. Benton, J. M. Miller. *Can. J. Chem.* **52(16)**, 2866–72 (1974).
- [157] H. B. Schlegel, A. G. Baboul. *J. Phys. Chem.* **100**, 9774–9 (1996).
- [158] S. Hausdorf. *Thermochemische Untersuchungen an Hexahydroborazin*. Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg (2006).
- [159] L. Rosenberg, C. W. Davies, J. Yao. *J. Am. Chem. Soc.* **123(21)**, 5120–1 (2001).
- [160] L. Rosenberg, D. N. Kobus. *J. Organomet. Chem.* **685**, 107–12 (2003).
- [161] P. Colin, C. de Bellefon, C. Garcia-Escomel, P. Grenouillet, P. Morel. (2004). Dt. Patent, DE 69908926T2, Rhodia Chimie, Courbevoie, FR.
- [162] M. Baaz, V. Gutmann, O. Kunze. *Monatsh. Chem.* **93**, 1142–61 (1962).
- [163] M. Baaz, V. Gutmann, J. R. Masaguer. *Monatsh. Chem.* **92**, 582–9 (1961).
- [164] M. Baaz, V. Gutmann, J. R. Masaguer. *Monatsh. Chem.* **92**, 590–9 (1961).
- [165] K. O. Christe. *Inorg. Chem.* **6(9)**, 1706–10 (1967).
- [166] E. I. Davydova, A. Y. Timoshkin, T. N. Sebastianova, A. V. Suvorov, G. Frenking. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **767**, 103–11 (2006).

9 Formelverzeichnis

∇	Nabla-Operator
(as)	(IR) asymmetrisch
br	(NMR) breit
δ_{ij}	Kronecker-Delta
δ	(NMR) chemische Verschiebung
E	Energie
E_{kin}	kinetische Energie
E_{pot}	potentielle Energie
h	Plancksches Wirkungsquantum $h = 6,626 \cdot 10^{-34} Js$
h_i	Matrizelement des Einelektronenoperators
H	Hamilton Operator
Hz	Hertz
iPr-	Isopropyl-
J	(NMR) Kopplungskonstante
m	(IR-Intensität) mittel
mult	(NMR) Multiplett
Ψ	Psi-Funktion
ϕ	Einelektronenwellenfunktion (Orbital)
s	(IR-Intensität) stark
sh	(IR) Schulter
(s)	(IR) symmetrisch
t	(NMR) Triplet
tert-	Tertiär-
vbr	(NMR, IR) sehr breit
vs	(IR) sehr stark
vw	(IR) sehr schwach
w	(IR) schwach

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	6
2	Stand der Wissenschaft	10
2.1	Allgemeines	10
2.2	Die Amin-Boran-Addukte	13
2.3	Hydrierung mit Wasserstoff	14
2.3.1	Allgemeine Konzepte	14
2.3.2	Katalytische Hydrierung	15
2.3.3	Thermodynamische und kinetische Betrachtungen	16
2.4	Hydrierung mit Hydrosilanen	21
2.5	Quantenmechanische Berechnungen	22
2.5.1	Grundlagen	22
2.5.2	Die Dichtefunktionaltheorie	26
2.5.3	Basissätze	27
2.5.4	Die Optimierungsverfahren	29
2.5.5	Übergangszustandrechnungen	31
2.5.6	Weitere verwendete Methoden	31
2.6	^{11}B -NMR	37
3	Geräteteil	41

4	Durchgeführte Synthesen	43
4.1	Synthese von N-Ethyldiphenylamin	43
4.2	Synthese von N-Ethylbis(p-tolyl)amin	44
4.3	Synthese der BN-Addukte	45
4.4	Synthese der HCl-Addukte	46
4.5	Synthese von P-1 Nickel	46
5	Ergebnisse	48
5.1	Berechnungen mit Gaussian	48
5.1.1	Das Reaktionssystem auf Grundlage des Bortrichlorids	49
5.1.2	Die Hydrierung von Bortribromid und Bortriiodid mit Was- serstoff	79
5.1.3	Hydrierung mit Triethylsilan	83
5.1.4	Zusammenfassende Betrachtung der berechneten Ergebnisse .	84
5.2	Die Addukte	88
5.2.1	Die „Amingrundtypen“	89
5.2.2	Die Addukte modifizierter Amine	117
5.2.3	Zusammenfassung	127
5.3	Hydrierung mit Triethylsilan	131
5.3.1	Allgemeines	131
5.3.2	Vergleich der Hydrierung der Bortrichlorid-Addukte von Tri- ethylamin und N,N-Diethylanilin	131
5.3.3	Hydrierung bei verschiedenen Temperaturen	135
5.3.4	Zusammenfassung	141
5.4	Hydrierung mit Wasserstoff	142
5.4.1	Allgemeines	142
5.4.2	Hydrierversuche im Einkammerreaktor	142
5.4.3	Hydrierversuche im Zweikammerreaktor	158
5.4.4	Zusammenfassung	164
5.5	Weitere Durchgeführte Experimente	164

5.5.1	Hydrierung von Disilanen	164
5.5.2	Zusatz von Chloridakzeptoren	166
6	Zusammenfassung und Ausblick	168
7	Anhang	172
7.1	Analytische Daten und Produktidentifizierung	172
7.1.1	NMR-Daten	172
7.1.2	IR-Daten	179
7.1.3	Einkristalldaten	182
7.2	Gaussian 03 Daten	185
7.2.1	Energien der Grundzustände	185
7.2.2	Energien der Übergangszustände	196
7.2.3	Berechnete IR-Spektren	200
7.2.4	Berechnete Reaktionsgrößen	204
7.2.5	Isotrope Abschirmungen	221
7.3	DSC Daten	228
7.3.1	Boran-Amin-Addukte	228
7.3.2	HCl-Amin-Addukte	246
7.4	Die Hydrierungsansätze	247
8	Literaturverzeichnis	252
9	Formelverzeichnis	263